

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**

**ÉTUDE DES EFFETS DE L'HUMIDITÉ SUR LES COMPOSITES  
RECOUVERTS DE GELCOAT**

**JEAN-FRANÇOIS LEBEL  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉCANIQUE)  
SEPTEMBRE 1999**



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-48860-8

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**ÉTUDE DES EFFETS DE L'HUMIDITÉ SUR LES COMPOSITES  
RECOUVERTS DE GELCOAT**

Présenté par: LEBEL Jean-François

En vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. SANSCHAGRIN Bernard, D.Ing., président

M. BOUKHILI Rachid, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. CHTOUROU Halim, Ph.D., membre

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, j'aimerais remercier M. Rachid Boukhili pour ses judicieux conseils et pour m'avoir accordé sa confiance et son support dans ce projet.

J'aimerais également remercier M. Jacques Beausoleil pour son aide lors des expériences et pour m'avoir enseigné l'art du laminage, ainsi que Georges Bendavid, Éric Blaise, Bart Vangrimde et Sébastien Riopel pour leur aide lors de la caractérisation des échantillons.

Finalement, j'aimerais remercier mes parents pour leur support et leur appui.

## RÉSUMÉ

Ce mémoire présente les connaissances acquises dans le cadre d'un projet de maîtrise sur le comportement des structures en composite et des enduits gélifiés ("gelcoat") exposés à l'humidité. Les composites étudiés sont à base de fibre de verre et de résine polyester (taux de renfort massique de 60%).

Les objectifs de ce travail sont d'étudier les enduits gélifiés et leur dégradation au cours d'une exposition à un milieu humide et de quantifier le niveau de protection offert par un recouvrement d'enduit gélifié sur une structure en composite.

Pour ce travail, des plaques de composites constituées d'une matrice polyester et de fibres de verre ont été fabriquées. Ces plaques étaient recouvertes d'enduit gélifié ou ne possédaient aucun recouvrement. Deux enduits gélifiés différents ont été évalués: un enduit gélifié haute performance conçu pour les milieux marins et un enduit gélifié conçu pour un usage général. Les plaques ont été immergées dans l'eau distillée pendant 1500 heures à 65 °C et régulièrement pesées afin de tracer leurs courbes d'absorption d'eau. Par la suite, elles ont été soumises à des essais de flexion trois points et de dureté Barcol. Leurs températures de transition vitreuse ont également été mesurées à l'aide de l'analyse dynamo-mécanique (DMA).

Les plaques ne possédant aucun enduit gélifié ont affiché le plus faible coefficient de diffusion, suivi de celles recouvertes de l'enduit gélifié d'usage général. Concernant les propriétés mécaniques, les plaques recouvertes d'enduit gélifié ont affiché une baisse plus faible de leurs températures de transition vitreuse. Par contre, les essais de flexion n'ont pas démontré, hors de tout doute, une protection supplémentaire des propriétés mécaniques offerte par les enduits gélifiés. Ils ont cependant démontré une plus faible élongation à la rupture pour les composites recouverts d'enduit gélifiés.

Pour étudier la dégradation des enduits gélifiés, une méthode originale a été utilisée. Cette méthode consiste à compter le nombre de fissures présentes sur l'enduit gélifié après les essais de flexion. Plus le nombre de fissures est élevé, plus l'élongation maximale de l'enduit gélifié est faible.

Il a finalement été démontré que le séchage des éprouvettes saturées d'eau permet de retrouver une partie appréciable des propriétés de flexion et de la température de transition vitreuse des échantillons.

## **ABSTRACT**

The objectives of this work are to investigate how gelcoat behave when exposed to humidity or water and to evaluate the extend to which they can protect a composite laminate from the water in the surrounding environment.

Several pieces were made from glass fibers embeded in a polyester matrix. Some of these were covered with a layer of gelcoat while some were directly exposed to the water. Two different gelcoat were studied: a general purpose gelcoat and a high performance gelcoat designed for marine environments.

Some pieces were immersed in distillated water for 1500 hours at 65 °C while some other were tested without any aging. Those exposed to water were regularly weighted and their water absorption curves were plotted. At the end of the accelerated aging, some sample were put in the oven to dry for 1500 hours while the other were characterised to obtain their Barcol hardness, glass transition temperature and flexural properties.

The samples without gelcoat showed a lower diffusion coefficient, followed by those covered with the general purpose gelcoat. However, the sample with gelcoat presented a smaller decrease of their glass transition temperature.

To study the degradation of the gelcoat, an original method has been used which consists of counting the number of crack present on the gelcoat after the flexural test. The amount of crack was an indicator of the brittleness of the gelcoat. the higher the amount of crack, the more brittle the gelcoat was.

Finally, it was shown that drying aged specimen allows to recover a part of the properties lost during hygrothermal aging.



## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ .....	v
ABSTRACT.....	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	xvii
 INTRODUCTION.....	 1
 CHAPITRE 1. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.....	 4
1.1 Les résines polyester.....	4
1.1.1 Le polyester insaturé.....	4
1.1.2 L'agent de réticulation.....	8
1.1.3 Rôle et principes des catalyseurs et des accélérateurs.....	9
1.1.4 Le processus de cuisson.....	12
1.2 Les enduits gélifiés.....	13
1.3 Caractéristiques de la fibre de verre.....	14

<b>1.4 Rôle de l'interface fibre-matrice.....</b>	<b>16</b>
<b>1.5 La mise en oeuvre des composites et des enduit gélifiés.....</b>	<b>18</b>
<b>1.6 Comportement des structures en composites</b>	
<b>exposées à l'humidité.....</b>	<b>18</b>
<b>1.6.1 Processus d'absorption d'eau.....</b>	<b>19</b>
<b>1.6.1.1 Diffusion d'eau sous conditions constantes.....</b>	<b>19</b>
<b>1.6.1.2 Détermination du coefficient de diffusion.....</b>	<b>24</b>
<b>1.6.1.3 Facteurs influençant la diffusion d'eau.....</b>	<b>27</b>
<b>1.6.1.3.1 Influence du taux de renfort et type de fibres.....</b>	<b>27</b>
<b>1.6.1.3.2 Influence de la température ambiante.....</b>	<b>28</b>
<b>1.6.1.3.3 Degré de cuisson et quantité de microvides</b>	
<b>et de micro-fissures.....</b>	<b>28</b>
<b>1.6.1.4 Diffusion dans un composite soumis à des</b>	
<b>conditions variables.....</b>	<b>29</b>
<b>1.6.2 Processus de dégradation de la matrice par l'humidité.....</b>	<b>30</b>
<b>1.6.3 Processus de dégradation de l'interface fibre-matrice.....</b>	<b>31</b>
<b>1.6.4 Dégradation de l'enduit gélifié et de l'interface</b>	
<b>enduit gélifié-composite.....</b>	<b>32</b>
<b>1.6.5 Dégradation des fibres.....</b>	<b>34</b>
<b>1.7 Les essais de flexion.....</b>	<b>35</b>

<b>1.7.1 Évaluation du module et de la résistance ultime</b>	
<b>pour un essais de flexion sur 3 points.....</b>	<b>36</b>
<b>1.7.2 Paramètres affectant les résultats pour un laminé.....</b>	<b>38</b>
<b>1.7.2.1 Vitesse de chargement.....</b>	<b>38</b>
<b>1.7.2.2 Influence du ratio longueur/largeur des éprouvettes .....</b>	<b>38</b>
<b>1.7.2.3 Influence du ratio longueur/épaisseur (élancement)</b>	
<b>des éprouvettes.....</b>	<b>40</b>
<b>1.7.2.4 Influence de la température ambiante.....</b>	<b>40</b>
<b>1.7.2.5 Influence du contenu d'humidité des éprouvettes.....</b>	<b>41</b>
<b>1.8 Température de transition vitreuse.....</b>	<b>42</b>
 <b>CHAPITRE 2. MÉTHODOLOGIE.....</b>	 <b>46</b>
<b>2.1 Objectifs .....</b>	<b>46</b>
<b>2.2 Matériaux utilisés.....</b>	<b>47</b>
<b>2.3 Procédé de fabrication des plaques.....</b>	<b>48</b>
<b>2.4 Processus de vieillissement.....</b>	<b>53</b>
<b>2.5 Essais de flexion.....</b>	<b>54</b>
<b>2.6 Détermination de la température de transition vitreuse</b>	
<b>des éprouvettes.....</b>	<b>55</b>

## CHAPITRE 3. PRÉSENTATION ET ANALYSE DES

<b>RÉSULTATS.....</b>	<b>57</b>
<b>3.1 Facteurs exerçant une influence sur le fini de surface lors de la fabrication.....</b>	<b>57</b>
<b>3.2 Processus de vieillissement hygrothermique.....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.1 Processus de diffusion.....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.2 Changement dimensionnels suite au vieillissement.....</b>	<b>68</b>
<b>3.2.3 Variations de l'éclat du recouvrement.....</b>	<b>69</b>
<b>3.2.4 Variations de la dureté Barcol.....</b>	<b>70</b>
<b>3.2.5 Variation de la température de transition vitreuse.....</b>	<b>72</b>
<b>3.2.6 Évolution des propriétés de flexion.....</b>	<b>74</b>
<b>3.2.6.1 Hypothèse de départ pour le calcul du module de flexion et de la contrainte ultime.....</b>	<b>75</b>
<b>3.2.6.2 Facteurs d'erreurs lors des essais de flexion.....</b>	<b>76</b>
<b>3.2.6.3 Résultats pour les échantillons non vieillis.....</b>	<b>76</b>
<b>3.2.6.4 Échantillons vieillis.....</b>	<b>81</b>
<b>3.3 Effets du séchage des éprouvettes suite au vieillissement.....</b>	<b>85</b>
<b>3.3.1 Effets du séchage sur la température de transition vitreuse.....</b>	<b>85</b>
<b>3.3.2 Effets du séchage sur l'éclat du recouvrement.....</b>	<b>87</b>

3.3.3 Effets du séchage sur les propriétés de flexion.....	87
3.4 Discussion générale.....	89
CONCLUSION .....	95
BIBLIOGRAPHIE.....	98

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Avantages et inconvénients de la fibre de verre.....	15
Tableau 1.2 : Composition chimique du verre E et S en pourcentage de masse.....	15
Tableau 3.1 : Comparaison entre les dimensions prévues et mesurées.....	68
Tableau 3.2 : Propriétés en flexion des éprouvettes avant le vieillissement.....	77
Tableau 3.3 : Fragilité de l'enduit gélifié avant le vieillissement.....	80
Tableau 3.4 : Propriétés en flexion des éprouvettes après le vieillissement.....	82
Tableau 3.5 : Fragilité de l'enduit gélifié après le vieillissement.....	82
Tableau 3.6 : Propriétés en flexion des éprouvettes après le séchage.....	88
Tableau 3.7 : Fragilité des enduits gélifiés après le séchage.....	89

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Exemple de molécule d'acide saturé.....	6
Figure 1.2: Réaction entre les molécules d'acide insaturé et le glycol.....	7
Figure 1.3: Structure de la molécule de polyester insaturé.....	8
Figure 1.4: Résine polyester cuite.....	10
Figure 1.5 Peroxide de Méthyle Éthyle Cétone.....	11
Figure 1.6: Réaction chimique lors de l'application de l'agent couplant.....	17
Figure 1.7: Courbe d'absorption d'eau pour un composite.....	20
Figure 1.8: Appareil de mesure du coefficient de diffusion utilisé dans la méthode gravimétrique.....	25
Figure 1.9: Distribution de l'humidité dans une pièce exposée à un milieu d'humidité variable .....	29
Figure 1.10: Vue en coupe d'une cloque d'eau.....	33
Figure 1.11: Les essais de flexion 3 et 4 points .....	35
Figure 1.12: Illustration des forces subites par un échantillon très long.....	37
Figure 1.13: Géométrie du test dynamo-mécanique.....	44
Figure 2.1: Séquence d'empilement des plaques fabriquées.....	48
Figure 2.2: Processus d'application de l'enduit gélifié.....	50
Figure 3.1: Courbe d'absorption pour les plaques recouvertes de l'enduit gélifié CSA.....	61

Figure 3.2: Courbe d'absorption pour les plaques recouvertes de l'enduit gélifié NPG.....	61
Figure 3.3: Courbe d'absorption pour les plaques sans enduit gélifié.....	62
Figure 3.4: Coefficient de diffusion des différentes plaques.....	65
Figure 3.5: Variation de la dureté Barcol avant et après le vieillissement de 1500 heures.....	71
Figure 3.6: Tan $\delta$ pour les éprouvettes non vieilles et après vieillissement de 1500 heures.....	73
Figure 3.7: Illustration du procédé de comptage des fissures.....	79
Figure 3.8: Déflexion au premier craquement avant et après vieillissement.....	84
Figure 3.9: Tan $\delta$ pour les éprouvettes non vieilles, vieilles et séchées.....	86



## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASTM :	American Society for Testing and Materials
b :	Largeur des éprouvettes de flexion
CSA :	Enduit gélifié d'usage général
°C :	Degrés Celcius
DMA :	Analyse Dynamo-Mécanique
$\Delta$ :	Flèche Maximale
$D_x$ :	Coefficient de diffusion d'un composite dans le sens de l'épaisseur
$D_r$ :	Coefficient de diffusion de la matrice
$\Delta V$ :	Changement de volume du composite suite à l'exposition à l'humidité
$\varepsilon_m$ :	Déformation due à l'humidité
$E_{11}$ :	Module d'élasticité longitudinal
$E_{22}$ :	Module d'élasticité transversal
$\phi$ :	Humidité relative
Gpa :	Gigapascal
h :	Épaisseur du composite
Iso :	Acide Isophtalique
L :	Distance entre les supports lors des essais de flexion

M.T.S. :	Machine de Test des Matériaux
MEK :	Méthyle Éthyle Cétone
MEKP :	Peroxide de Méthyle Éthyle Cétone
Mpa :	Mégapascal
NPG :	Enduit gélifié à base de Glycol de Néopentale
Ortho :	Acide Orthophtalique
P :	Force appliquée sur les éprouvettes
$P_{\max}$ :	Force appliquée sur les éprouvettes lors de la rupture
$\rho_m$ :	Densité de la matrice
$\rho_w$ :	Densité de l'eau
$U_f$ :	Fraction volumique des fibres

## INTRODUCTION

Les matériaux composites constitués de fibres de verre et d'une matrice de polyester sont parmi les plus utilisés dans les applications extérieures et dans les embarcations marines et récréatives. Ces composites permettent la fabrication de pièces et de structures légères, résistantes et pouvant facilement épouser des formes et des courbes complexes, en plus d'être très économiques.

La plupart du temps, ces pièces sont recouvertes d'enduit gélifié pour leur procurer une esthétique attrayante et éviter la présence de fibres exposées à l'air qui peuvent être une source de désagrément pour l'utilisateur. Cependant, la présence de cet enduit gélifié exerce une influence sur les propriétés de la pièce obtenue. Ainsi, l'utilisation d'un enduit gélifié qui possède presque toujours une plus faible élongation à la rupture agit comme initiateur de fissure et diminue ainsi les propriétés mécaniques de la pièce.

Dans la plupart des applications, il est nécessaire que les pièces fabriquées puissent durer de nombreuses années tout en encaissant les effets de l'humidité et des intempéries. La grande majorité de ces pièces subiront des sollicitations importantes en flexion puisqu'il s'agit de plaques et de coques, d'où l'utilisation du test de flexion pour la caractérisation des matériaux dans ce travail.

De nombreuses études ont été effectuées sur les variations des propriétés de flexion au cours d'un vieillissement hygrothermique. Cependant, aucune n'a pu être trouvée concernant l'évolution des propriétés de flexion sur les composites recouverts d'enduit gélifié et soumis à un vieillissement hygrothermique. Pourtant, ils constituent la majorité des composites sur le marché.

Cette étude a pour but d'étudier le comportement de ces composites lorsqu'exposés à un environnement humide. Tout au long de ce travail, une attention particulière a été portée sur le côté pratique et sur l'influence de l'enduit gélifié sur le comportement des pièces. Les principales propriétés étudiées ont été la température de transition vitreuse et la flexion.

Le premier chapitre de cet ouvrage met l'accent sur l'aspect théorique et les résultats publiés jusqu'à présent et constituant la base théorique des expériences effectuées dans ce travail. Une emphase importante est mise sur la description de la structure et des propriétés des différents éléments constituant les composites étudiés, en particulier le polyester insaturé qui constitue la base des résines polyester. La composition chimique du polyester joue un rôle important dans les propriétés de la résine polyester et sa résistance aux agents environnementaux. De plus, les résines polyester constituent le principal ingrédient des enduits gélifiés.

Les processus d'absorption d'eau et de dégradation des composites en milieu humide sont ensuite passés en revue et le chapitre se termine par une explication des principaux paramètres pouvant affecter les propriétés de flexion et une élaboration des principes de base de l'analyse dynamomécanique et de son utilisation pour la détermination de la température de transition vitreuse.

Le chapitre 2 élabore sur les matériaux utilisés et sur la méthode expérimentale. Les conditions utilisées lors du vieillissement hygrothermique de 1500 heures sont décrites. Suite au vieillissement, certaines éprouvettes ont été soumises à un cycle de séchage de 1500 heures dans le but d'observer dans quelles proportions les propriétés perdues lors d'un vieillissement humide peuvent être récupérées. Ce séchage a également permis d'observer les effets du cycle sec-humide-sec sur l'élongation à la rupture de l'enduit gélifié recouvrant les éprouvettes. Un tel cycle est très fréquent pour les structures réelles comme par exemple les bateaux qui sont régulièrement sortis hors de l'eau pendant de longues périodes.

Le chapitre 3 discute des résultats obtenus dans le contexte des résultats publiés antérieurement et offre quelques explications sur l'influence de l'enduit gélifié. Dans ce chapitre, une méthode innovatrice est utilisée pour déterminer la fragilité des enduits gélifiés avant et après le vieillissement, de même qu'après le séchage des éprouvettes. Une discussion générale sur les résultats et sur la méthode expérimentale utilisée et une conclusion contenant des recommandations en vue de travaux futurs clôturent cet ouvrage.

## **CHAPITRE 1. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES**

### **1.1 Les résines polyester**

Les stratifiés verre/polyester sont les plus utilisés dans les applications qui requièrent un bas coût de production. En plus d'être peu coûteux lors de l'achat, le polyester se transforme très rapidement en sa forme finale et permet un rythme de production rapide. La matrice polyester est obtenue à partir de la réticulation d'une résine polyester. Celle-ci consiste en un polymère solide qui est dissout dans un monomère liquide, habituellement le styrène. La présence du styrène permet de diminuer la viscosité de la résine, en plus de permettre la cuisson du composite.

#### **1.1.1 Le polyester insaturé**

Le polyester insaturé est obtenu en faisant réagir ensemble des molécules de glycol et des acides ou des anhydrides saturés et non saturés. La présence de sites réactifs sur ces molécules leur permet de réagir avec le styrène pour produire une structure solide. Le choix des constituants, de même que leurs concentrations respectives, détermineront les propriétés finales de la résine comme sa stabilité aux produits chimiques, sa densité et ses propriétés mécaniques.

Les molécules de polyester insaturé contiennent des liens double carbone appelés sites d'insaturation où les molécules de styrène iront se fixer lors de la réticulation. Les polyesters de base sont constitués de trois éléments principaux : glycol, acide insaturé et acide saturé.

Les sites d'insaturation discutés plus haut proviennent des molécules d'acide insaturé. Le type et la concentration de chacun de ces trois éléments permettent ainsi de modifier à volonté les propriétés de la résine finale et d'obtenir les propriétés recherchées pour chaque application. Ainsi, la présence d'acide saturé permet de réduire la densité de la réticulation dont dépend la fragilité de la résine et la résistance aux produits chimiques, à l'eau et aux hautes températures. Par exemple, si on désire des composites résistant à des hautes températures, nous devons augmenter la densité de la réticulation, donc nous augmenterons la proportion d'acide insaturé. Il sera par contre plus fragile et possédera une elongation à la rupture plus petite. Habituellement, l'Anhydride maléique est utilisé comme acide insaturé.

En ce qui concerne les acides saturés, quelques fois appelés acides modifiants, il en existe une grande variété. Cependant, deux principales catégories d'acide ou d'anhydride saturé sont utilisées dans la composition du polyester: les anhydrides orthophtaliques et les acides isophtaliques. Les anhydrides orthophtaliques sont utilisés dans les résines à laminé d'usage général. Ils produisent un polymère dont la densité est moins élevée que

ceux produits par l'acide isophtalique, et aussi moins résistant aux agents chimiques. Les acides isophtaliques sont utilisés quand une résistance accrue aux agents chimiques ou à l'eau est requise.

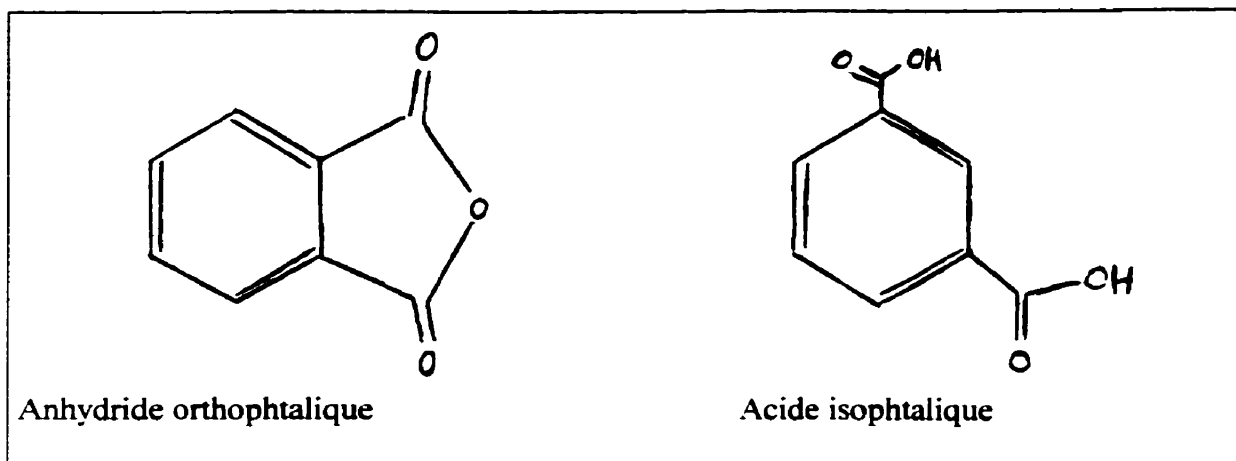


Figure 1.1 : Exemple de molécules d'acide saturé (adapté de [1])

Pour réagir avec les molécules d'acides, plusieurs catégories d'alcool ou de glycol sont utilisées. Le glycol de propylène, le glycol d'éthylène et le glycol de néopental sont parmi les plus répandues sur le marché.

Le choix de la molécule de glycol a une forte influence sur les propriétés de la résine. Par exemple, une résistance accrue à l'impact est obtenue en utilisant des glycols dont les molécules sont plus longues.



Les polyesters constitués d'un glycol de néopental (NPG) sont réputés comme possédant une excellente résistance à l'eau. Crump [2] a suggéré que la présence de deux groupes de méthyle, CH<sub>3</sub>, produit une protection en prévenant l'attaque chimique sur un lien ester, alors que le glycol de propylène ne possède pas cette caractéristique, ce qui produit un lien ester moins stable.

Le glycol de propylène est utilisé dans les résines à laminier d'usage général. Il est peu coûteux et disponible en grandes quantités. Lorsqu'une plus grande résistance aux agents chimiques est nécessaire, le glycol de néopental est généralement choisi.

Une fois les constituants de base sélectionnés, les molécules de polyester sont formées en deux réactions chimiques. En premier lieu, l'acide insaturé est combiné avec le glycol. Ensuite, l'acide saturé réagit avec les molécules formées pour produire la molécule de polyester. La figure 1.2 représente schématiquement la réaction prenant place entre les molécules d'acide maléique, de glycol d'éthylène et d'acide orthophtalique.

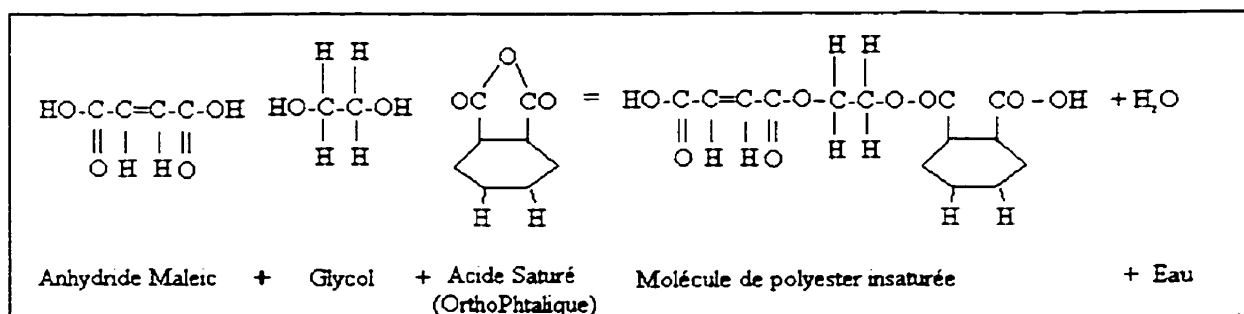


Figure 1.2 : Réaction entre les molécules d'acide insaturée et le glycol (adapté de [3])

Une molécule de polyester est constituée d'une série de cette réaction. La figure 1.3 représente la structure finale habituelle d'une molécule de polyester insaturé une fois les constituants de base sélectionnés.

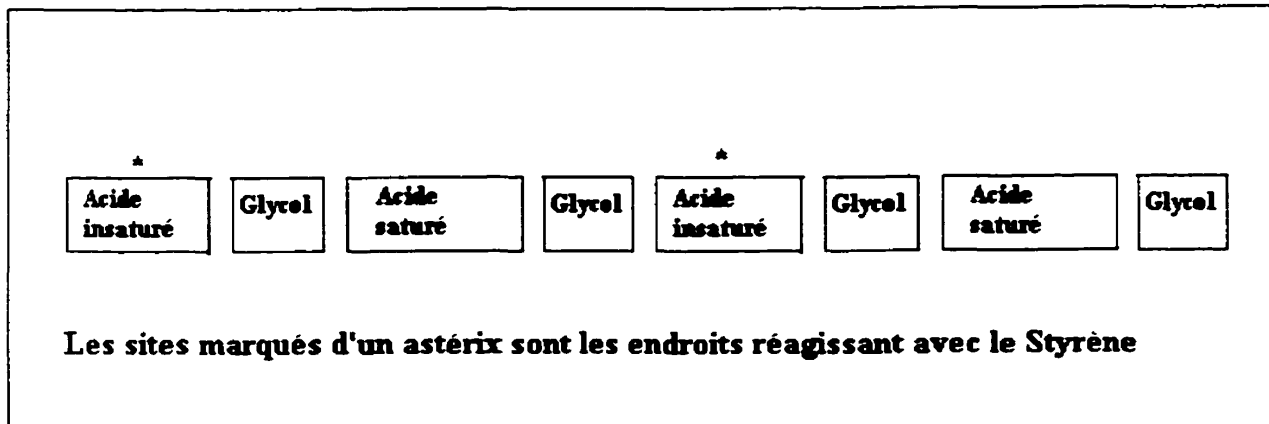


Figure 1.3 : Structure de la molécule de polyester insaturé ( adapté de [2])

### 1.1.2 L'agent de réticulation

Une fois fabriquées, les molécules de polyester insaturé sont dissoutes dans un monomère liquide, habituellement du styrène. Le rôle du styrène est de permettre la réticulation de la résine et de réduire la viscosité de la résine pour permettre un bon mouillage des tissus. La concentration de styrène a une grande importance dans les propriétés de la matrice. Ainsi, une augmentation de la concentration de styrène diminue la quantité d'eau qu'une matrice absorbera lors d'une exposition à un milieu humide [4].

Une fois le polyester et le styrène mélangés, la réaction chimique menant à la polymérisation peut commencer même à la température de la pièce [5]. Pour permettre un plus grand délai entre la fabrication de la résine et son utilisation, il est habituel d'incorporer à la résine un inhibiteur qui est habituellement un agent réducteur, c'est-à-dire une substance capable de donner un atome d'hydrogène et d'absorber des radicaux libres.

### **1.1.3 Rôle et principes des catalyseurs et des accélérateurs.**

À l'état liquide, la résine est inutile. Pour créer un lien chimique entre les molécules de polymère et transformer le liquide en un solide, il faut faire réagir ensemble les molécules de styrène et le polyester. Le styrène se fixe alors sur les sites réactifs du polyester et construit un réseau chimique tridimensionnel qui va transformer le liquide en solide (figure 1.4).

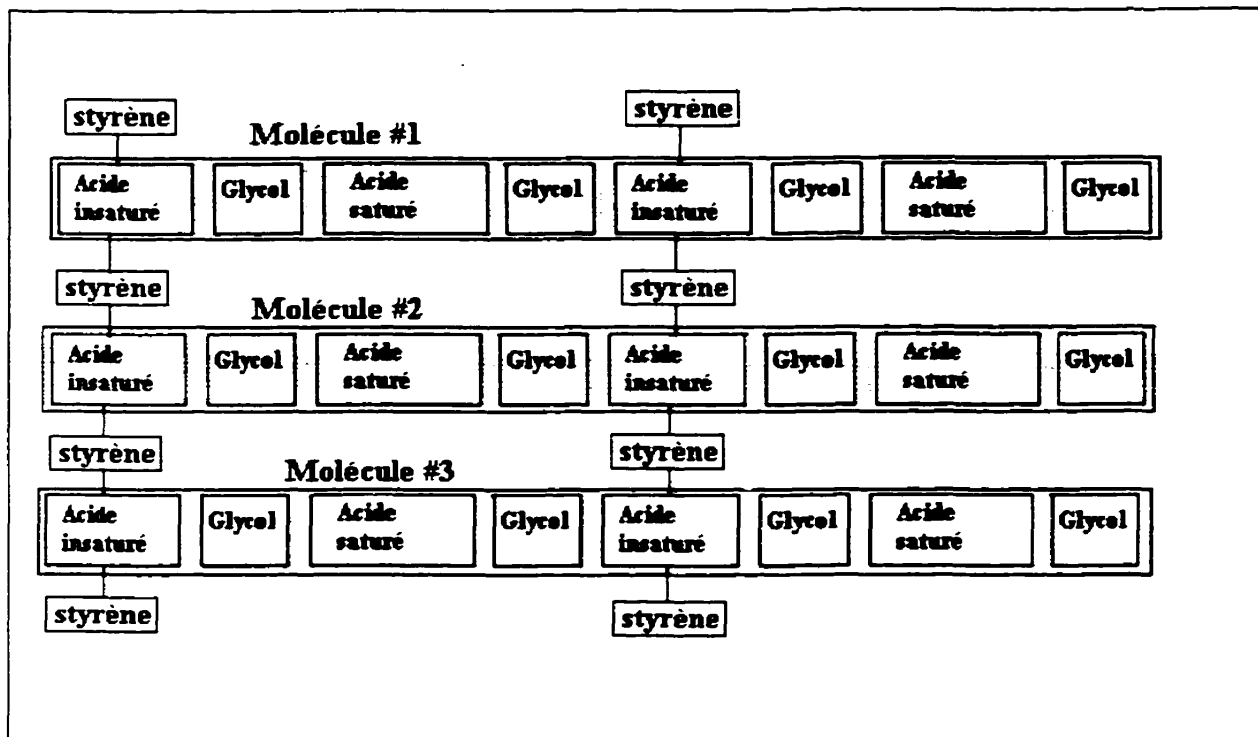


Figure 1.4 : Résine polyester cuite

Pour que le procédé de cuisson soit appliqué de façon commerciale et soit rentable, il est nécessaire d'accélérer la réaction de polymérisation, ce qui est accompli en utilisant un catalyseur. Le catalyseur utilisé avec le polyester est généralement du peroxyde de Méthyle Ethyle Cétone (figure 1.5), produit en faisant réagir du Méthyle Ethyle Cétone avec du Peroxyde d'Hydrogène. Lors de la réaction, un ou les deux atomes d'hydrogène du peroxyde d'hydrogène sont remplacés par un radical organique (MEK).

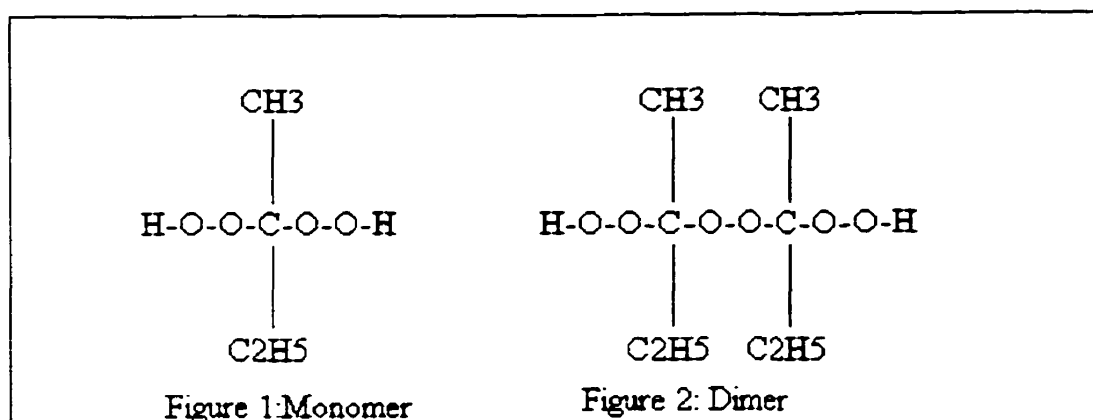
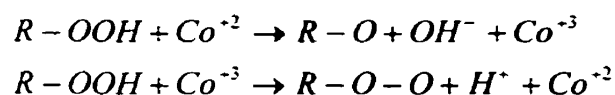


Figure 1.5 : Peroxyde de Méthyle Ethyle Cétone (adapté de [6])

Puisque le peroxyde de cétone à l'état pur est extrêmement réactif, il est dilué dans un solvant, généralement du phtalate de diméthyle. La décomposition du MEKP produit des radicaux libres qui stimulent la polymérisation en rompant les liens double carbone. Le styrène réagit alors avec les sites d'insaturation du polyester pour créer un lien chimique. Cependant, cette décomposition ne débute qu'à des températures de l'ordre de 80°C. Pour une cuisson à la température de la pièce, il est nécessaire d'ajouter à la résine un produit appelé accélérateur. Ce produit contient habituellement des ions de cobalt [6] qui peuvent décomposer le MEKP à la température ambiante. Le mécanisme d'activation par des ions de Cobalt est illustré ci-dessous:



Il est cependant important de ne pas exagérer dans la quantité de cobalt puisque les ions de cobalt peuvent détruire les molécules de catalyseurs et nuire à la cuisson. Lorsqu'une cuisson plus rapide du composite est requise, il est préférable d'augmenter la quantité de catalyseur.

Les catalyseurs utilisés dans la cuisson de l'enduit gélifié et dans la cuisson de la résine pour les laminés structuraux ne sont pas les mêmes. Ceux utilisés pour les enduits gélifiés doivent contenir une plus faible quantité de peroxyde d'hydrogène et d'eau pour éviter la formation de bulles [6].

#### **1.1.4 Le processus de cuisson**

Lorsque le catalyseur est ajouté à la résine, celle-ci va tout d'abord subir ce qui est appelé la période d'induction. Il s'agit de la période pendant laquelle les radicaux libres sont formés à partir du catalyseur et réagissent immédiatement avec l'inhibiteur. C'est pendant cette période que la résine est appliquée sur les renforts.

Lorsque tout l'inhibiteur est consommé, la réaction entre les molécules de styrène et le polyester prend place. Un réseau se forme par la création de liens chimiques entre le styrène et les sites d'insaturation du polyester. Cette période s'accompagne d'une augmentation de la température. La présence d'air inhibe la cuisson parce que l'oxygène

réagit plus facilement avec les radicaux libres, d'où la présence d'une pellicule collante à la surface du composite. Cette pellicule peut être évitée en diluant dans la résine moins de 0,1 % de cire de paraffine. Au cours de la cuisson, la cire est expulsée de la solution et forme une pellicule protectrice sur la surface.

Le temps requis pour que la résine durcisse dépend de la température ambiante et de la concentration de catalyseur. Généralement, plus la température ou la quantité de catalyseur sont élevées, plus rapide est la cuisson.

Après l'exotherme, la résine continue à durcir pour des jours ou des semaines. Ce procédé peut être accéléré et mieux complété par une post-cuisson de quelques heures à une température appropriée.

## **1.2 Les Enduits gélifiés**

Pour préserver les performances des laminés en composites et améliorer leur aspect esthétique, on applique généralement une mince couche d'enduit gélifié. Les enduits gélifiés sont normalement constitués d'une résine polyester à laquelle on ajoute des charges pour en augmenter la viscosité, ainsi que des pigments de couleurs [7].

Puisque les enduits gélifiés sont à la base de la résine polyester, ils sont cuits de la même façon que les résines à laminer. Cependant, de meilleurs résultats sont obtenus lorsque le catalyseur utilisé contient peu de peroxyde d'hydrogène et d'eau. La présence de ces produits dans ces résines entraînerait la création d'oxygène et la formation de vides lors de la cuisson [6].

Les exigences plus élevées de résistance aux agents environnementaux et aux égratignures envers les enduits gélifiés ont pour conséquences l'utilisation de produits de base plus performants comme par exemple le glycol de néopental. De plus, il est habituel d'ajouter des charges aux enduits gélifiés pour améliorer leurs résistance aux rayons ultraviolets [3].

### **1.3 Caractéristiques de la fibre de verre**

La résine seule ne permet pas une capacité de chargement très grande. Les propriétés mécaniques très élevées des composites proviennent de la présence des fibres qui supportent la plupart des efforts mécaniques. Les plus répandues sur le marché sont les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres d'aramide.

Les laminés étudiés dans ce travail sont renforcés avec des fibres de verre. Le tableau suivant illustre les principales caractéristiques de ces fibres.



Tableau 1.1 : Avantages et inconvénients de la fibre de verre

Avantages	Inconvénients
Bas prix Haute résistance ultime Haute résistance chimique Excellentes propriétés isolantes	Bas module d'élasticité Haute densité Sensibilité à l'abrasion Courte vie en fatigue

Il existe trois types de fibres de verre. Le verre E, qui est utilisé dans les applications courantes et qui est le moins dispendieux, le verre S, utilisé dans les applications où les performances mécaniques sont plus importantes, et le verre C pour les applications en milieux corrosifs exigeant une grande résistance aux produits chimiques.

L'ingrédient principal de la fibre de verre est le silicate ( $\text{SiO}_2$ ) auquel on ajoute plusieurs autres oxydes de métal comme l'oxyde d'aluminium et de magnésium. Le tableau 1.2 résume la composition du verre E et du verre S.

Tableau 1.2 : Composition chimique du verre en pourcentage de masse (adapté de [3])

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}$	$\text{MgO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
<b>Verre E</b>	54.5%	14.5%	17%	4.5%	8.5%	0.5%
<b>Verre S</b>	64%	26%	***	10%	***	***

## 1.4 Rôle de l'interface fibre-matrice

Les fibres de verre sont responsables des propriétés mécaniques comme la résistance en tension et en flexion. Cependant, le transfert des charges s'effectue entre la résine et les fibres par le biais de l'interface fibre/matrice.

La nature inorganique des fibres de verre rend difficile l'adhésion de la matrice organique aux fibres. Pour cette raison, il est nécessaire de les recouvrir d'une couche d'agent couplant qui va améliorer la qualité de l'interface. Sans cet agent couplant, le transfert des charges entre la matrice et les fibres ne s'effectuerait que par la friction due à la contraction de la matrice lors de la cuisson.

Il existe une grande variété d'agent couplant. Habituellement, il s'agit d'organo-silanes [1], c'est-à-dire de molécules possédant une section silicium et une section organique. La section silane possédant une chimie similaire aux fibres peut facilement former un lien covalent avec ceux-ci, alors que la section organique est habituellement spécifique à la résine. Par exemple, dans le cas des fibres devant être utilisées avec du polyester ou du vinylester, un agent couplant contenant un lien double carbone est utilisé [1]. La figure suivante représente graphiquement la réaction chimique prenant place lors de l'application de l'agent couplant [1]:

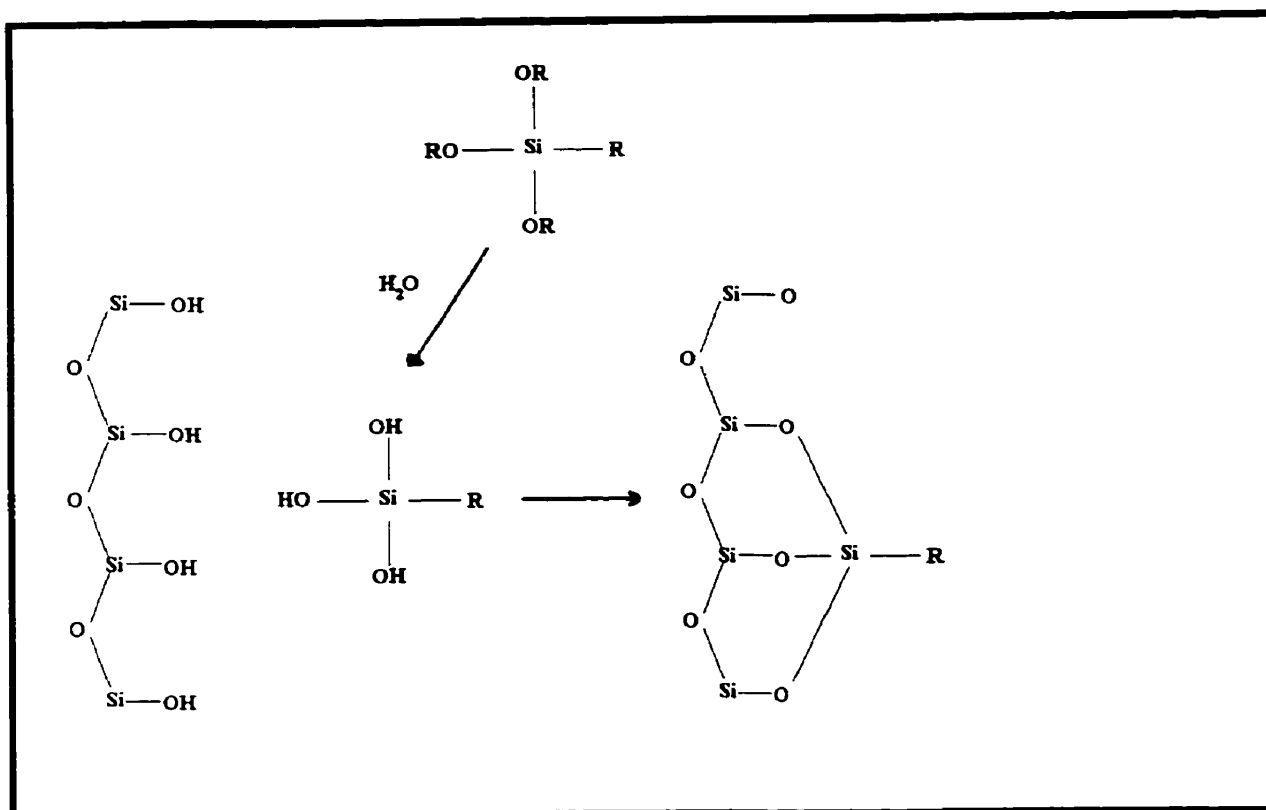


Figure 1.6 : Réaction chimique lors de l'application de l'agent couplant (adapté de [1])

Il est à noter que cette réaction est réversible. Ceci explique donc que la présence d'eau dans la matrice due à une exposition hygrothermique affecte la qualité du lien fibre-matrice [1]. Les effets de l'eau sur l'interface fibre-matrice seront discutés en détail plus loin.

### **1.5 Mise en oeuvre des composites et des enduits gélifiés**

La mise en oeuvre des composites recouverts d'enduit gélifié requiert des précautions particulières. Tout d'abord, il faut s'assurer que le moule est en excellent état. En effet, toute imperfection sur le moule se reflétera sur le produit final car la pièce est le miroir du moule.

Une fois le moule préparé, il faut appliquer l'enduit gélifié sur le moule. Habituellement, celui-ci est appliqué au fusil. Une fois appliqué, il faut le laisser durcir un peu. Lorsque l'enduit gélifié est devenu légèrement collant, on peut alors procéder au laminage. Cependant, la fragilité de l'enduit gélifié prohibe toute utilisation de la pression ou de la température pour la consolidation et la cuisson car celui-ci aura vite fait de craquer.

### **1.6 Comportement des structures en composites exposées à l'humidité**

Au cours de sa vie utile, une pièce en composite aura entre autres à subir les attaques de l'humidité et de l'eau. L'exposition prolongée d'un composite à un milieu humide peut avoir de sérieuses conséquences sur ses propriétés mécaniques et physiques puisque l'eau infiltre le composite par diffusion et attaque la structure chimique du polyester par hydrolyse du lien ester. En conséquence, les propriétés du composite se trouvent dégradées et on constatera un gonflement de la résine et une augmentation du poids du

composite. Dans les sections qui suivent, le processus de vieillissement humide est décomposé en deux phénomènes distincts : l'absorption d'eau qui est le phénomène physique par lequel l'eau pénètre dans le composite et l'attaque chimique du composite par l'eau provoquant la dégradation de ses propriétés.

### **1.6.1 Processus d'absorption d'eau**

Lorsqu'un composite est exposé à de l'humidité, celui-ci absorbe cette humidité par diffusion à travers le polymère constituant sa matrice, ainsi que par capillarité dans les micro-fissures présentes à sa surface [8]. Les sections qui suivent décrivent en détail ce processus pour les différentes situations.

#### **1.6.1.1 Diffusion d'eau sous conditions constantes**

La figure 1.7 représente une courbe typique d'absorption d'eau pour un composite. L'axe des abscisses représente la racine carrée du temps écoulé et l'axe des ordonnées représente le taux d'humidité exprimé sous la forme d'un pourcentage. Il est calculé selon l'équation :

$$\% d'humidite = \frac{Masse_{humide} - Masse_{sec}}{Masse_{sec}} \times 100 \quad (1.1)$$

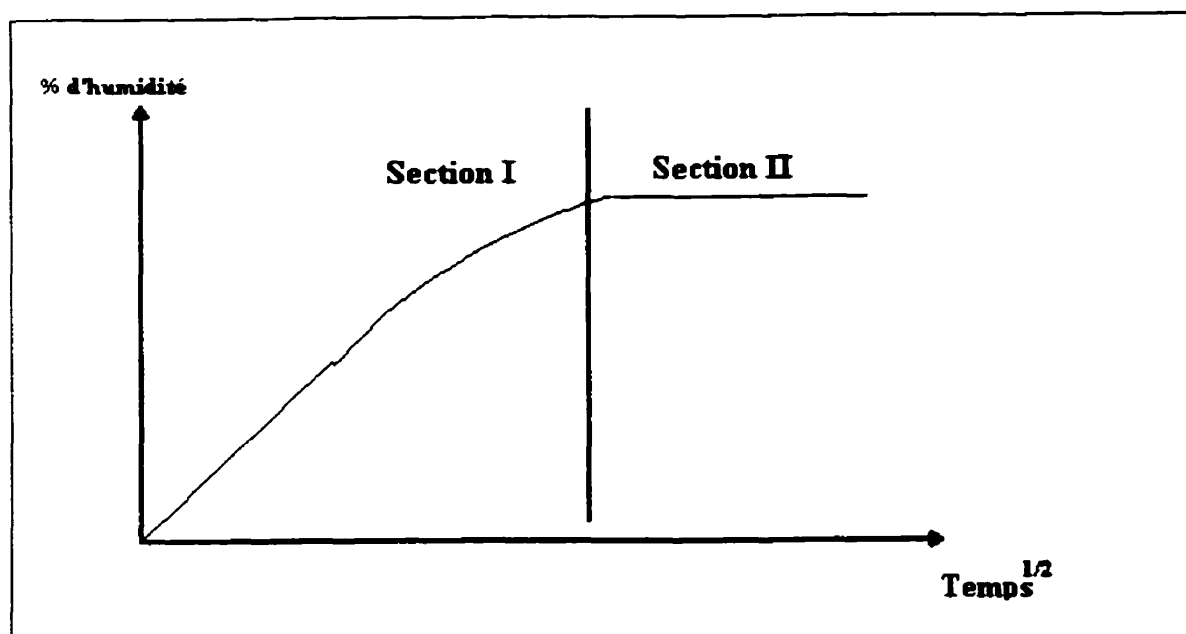


Figure 1.7 : Courbe d'absorption d'eau pour un composite

En observant la figure, on peut constater la présence de deux régions clairement définies. La région I correspond au début de l'exposition. On observe alors que le pourcentage d'humidité augmente constamment et de façon linéaire. La pente de cette courbe est proportionnelle à la diffusivité du matériau. Plus celui-ci est perméable, plus la courbe sera abrupte. S'il n'y a pas présence de fissures, de délamination ou de vides et si la structure chimique de la matrice change lentement par rapport à la concentration d'humidité dans le composite, nous pouvons alors présumer que le processus de diffusion obéit à la loi de Fick. Cependant, ces critères peuvent parfois être difficiles à estimer. Ainsi, les trois critères suivants peuvent également être utilisés lorsqu'on établit les courbes d'absorption [9] :

- les courbes d'absorption doivent être linéaires jusqu'à 60 % du taux d'humidité maximal;
- après la partie linéaire, les courbes doivent être concaves à l'axe du temps jusqu'au taux d'humidité maximal;
- pour les mêmes conditions environnementales, les courbes de deux échantillons d'épaisseur différente doivent se superposer si on trace le gain d'humidité en fonction du temps normalisé  $t^{1/2}/h$ .

Si le composite obéit à la loi de Fick, il est alors possible de définir la concentration d'humidité ( $c$ ) dans le composite selon l'équation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial D_x}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

La solution à cette équation est [10] :

$$\frac{c - c_i}{c_m - c_i} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2j+1} \sin \frac{(2j+1)\pi x}{h} \exp \left[ \frac{-(2j+1)^2 \pi^2 D_x t}{h^2} \right] \quad (1.3)$$

où:  $c_i$  = concentration initiale d'humidité

$c_m$  = concentration maximale d'humidité

$c$  = concentration d'humidité au temps  $t$

$h$  = épaisseur totale du composite

$D_x$  = coefficient de diffusion transversal

$x$  = position par rapport au centre de la plaque

Pour obtenir la masse totale d'eau dans le composite, Springer *et al.* [11] ont intégré cette

équation sur l'épaisseur de la plaque,  $m = g \int_0^h c dx$ , et ont obtenu :

$$G = \frac{m - m_i}{m_m - m_i} = 1 - \frac{8}{\pi} \sum \frac{\exp\left[\frac{-(2j+1)^2 \pi^2 D_x t}{h^2}\right]}{(2j+1)^2} \quad (1.4)$$

Qui peut être réarrangé sous la forme :

$$M = G(M_m - M_i) + M_i \quad (1.5)$$

où:  $m_i$  = masse initiale d'eau dans le matériau

$m_m$  = masse maximale d'eau dans le matériaux

$M_i$  = concentration initiale d'humidité

$M_m$  = concentration maximale d'humidité

$G$  et  $g$  sont des paramètres non dimensionnels



Alors que la région I de la figure 1.7 correspond au régime transitoire où le composite gagne en poids, la région 2 de cette figure correspond au moment où le composite devient saturé d'eau. Le pourcentage d'humidité atteint alors un plateau. La valeur de la concentration maximum dépend de l'humidité relative de l'environnement selon la relation [11] :

$$M_m = a\phi^b \quad (1.6)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes du matériau et  $\phi$  représente l'humidité relative de l'environnement. Si le composite est immergé dans un liquide, alors le taux d'humidité maximum sera égal à une constante. Le temps requis pour que le matériau atteigne son taux maximum est décrit par l'équation :

$$t_m = \frac{0.67 s^2}{D_x} \quad (1.7)$$

où  $t_m$  représente le temps requis pour l'atteinte du taux maximum d'humidité,  $D_x$  représente le coefficient de diffusion pour un matériau exposé à l'humidité des deux côtés et  $s$  représente la distance entre la surface exposée et la dernière couche à être atteinte par l'humidité. Si le matériau n'est exposé que d'un seul côté, alors  $s$  est égal à deux fois l'épaisseur.

### 1.6.1.2 Détermination du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion représente la rapidité avec laquelle l'humidité diffuse dans le composite. Ainsi, plus celui-ci est élevé, plus le composite atteindra son taux maximum d'humidité rapidement.

Deux méthodes sont utilisées pour déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion d'un matériau. La première approche est décrite par Shen et Springer [11]. Si on néglige l'effet de bord, la valeur du coefficient de diffusion est déterminée expérimentalement à l'aide de la pente dans la région I de la courbe d'absorption [11].

$$D_x = \pi \left( \frac{h}{4M_m} \right)^2 \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (1.8)$$

Une seconde approche, appelée méthode par transmission, est décrite et utilisée par Bavis *et al* [12]. Dans cette méthode, le matériau à être testé est disposé entre deux milieux de concentration d'humidité différente, résultant en un gradient de concentration sur la plaque. L'humidité passe à travers l'échantillon et est absorbée par le dessicant qui est ensuite pesé (figure 1.8). Le changement de masse du dessicant correspond à la masse d'eau ayant traversé le composite. Cette méthode a l'avantage d'être plus précise que la méthode précédente car les effets de bords sont complètement éliminés.

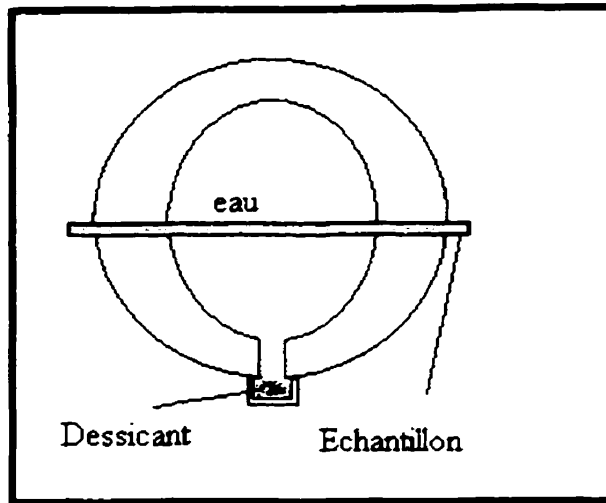


Figure 1.8 : Appareil de mesure du coefficient de diffusion utilisé dans la méthode gravimétrique ( adapté de [12])

Dans les cas où on ne connaît que la diffusivité de la matrice, Shen *et al.* [11] ont déterminé  $D_x$  pour un composite à base de fibres imperméables à l'aide de l'équation :

$$D_r = D_{11} \cos^2 \alpha + D_{22} \sin^2 \alpha \quad (1.9)$$

où  $D_{11} = (1 - \nu_f) D_r$  et  $D_{22} = (1 - 2\sqrt{\nu_f/\pi}) D_r$ , et où  $D_r$  représente la diffusivité de la résine.

En simplifiant, on obtient :

$$D_x = D_r \left[ 1 - 2\sqrt{\frac{\nu_f}{\pi}} \right] \quad (1.10)$$

Il faut cependant garder à l'esprit que ces résultats ne sont valides que dans le cas des composites constitués de fibres imperméables. Dans le cas de fibres perméables, le coefficient de diffusion prend la forme [11] :

$$D_x = \left\{ (1 - 2\sqrt{v_f/\pi}) D_r + \frac{D_r}{B_D} \left[ \pi - \frac{4}{\sqrt{1 - \left( \frac{B_D^2 v_f}{\pi} \right)}} \text{TAN}^{-1} \left( \frac{\sqrt{1 - \frac{B_D^2 v_f}{\pi}}}{1 + B_D \left( \frac{v_f}{\pi} \right)} \right) \right] \right\} \quad (1.11)$$

où  $B_D \equiv 2 \left( \frac{D_r}{D_f} - 1 \right)$  et  $D_f$  représente le coefficient de diffusion des fibres.

Rao *et al.* [13] ont déterminé expérimentalement que dans le cas de fibres de jute, une augmentation du taux de fibres provoquait une augmentation du coefficient de diffusion.

### 1.6.1.3 Facteurs influençant la diffusion d'eau

#### 1.6.1.3.1 Influence du taux de renfort et type de fibre

On a rapporté précédemment que le coefficient de diffusion d'un composite constitué de fibres imperméables peut être prévu à l'aide de l'équation [11] :

$$D_x = D_r \left[ 1 - 2\sqrt{\frac{v_f}{\pi}} \right] \quad (1.12)$$

On peut ainsi constater que dans le cas où le composite est constitué de fibres imperméables, plus le taux volumique de fibres est élevé, plus la diffusion de l'humidité sera lente. Une telle conclusion a été confirmée par Rao *et al.* [13] dans le cas d'un composite verre-époxy.

De même que le taux de renfort, le type de fibre exerce une forte influence sur les caractéristiques d'absorption d'eau. Dans le cas d'un composite constitué de fibres perméables comme le Kevlar, la quantité d'eau sera beaucoup plus élevée que pour un composite constitué de fibres imperméables comme le verre ou le carbone [3].

### 1.6.1.3.2 Influence de la température ambiante

Comme tous les processus chimiques et physico-chimiques, l'absorption d'eau par les composites est fortement accélérée lorsque la température augmente. D'après la relation d'Arrhénius, la diffusivité du composite devrait augmenter en fonction de la température.

Weitsman [14] a proposé l'équation :

$$D_t = D_{Ref} \exp\left(\frac{A}{T_{Ref}} - \frac{A}{T}\right) \quad (1.13)$$

où  $T$  représente la température,  $T_R$  la température de référence,  $D_t$  le coefficient de diffusion et  $A$ , ainsi que  $D_{Ref}$ , sont des constantes propres au matériau.

Rao *et al.* [13] ont validé expérimentalement cette augmentation dans le cas d'un composite verre-epoxy.

### 1.6.1.3.3 Degré de cuisson et quantité de microvides et de micro-fissures

Le degré de cuisson d'un composite a une forte influence sur l'absorption d'humidité. De même, la présence de vides et de micro-fissures procure à l'eau des voies rapides d'infiltration par capillarité [3].

#### 1.6.1.4. Diffusion dans un composite soumis à des conditions variables

Une pièce soumise à un milieu affichant des fluctuations de température et d'humidité n'affichera pas le même profil d'humidité qu'une pièce soumise à des conditions constantes.

Après une longue exposition à l'environnement, le contenu d'humidité de la pièce atteindra un niveau presque constant à l'intérieur de celle-ci. Par contre, des variations importantes du profil d'humidité surviendront encore à l'intérieur de la couche de surface du composite, tel qu'illustré à la figure 1.9 [15].

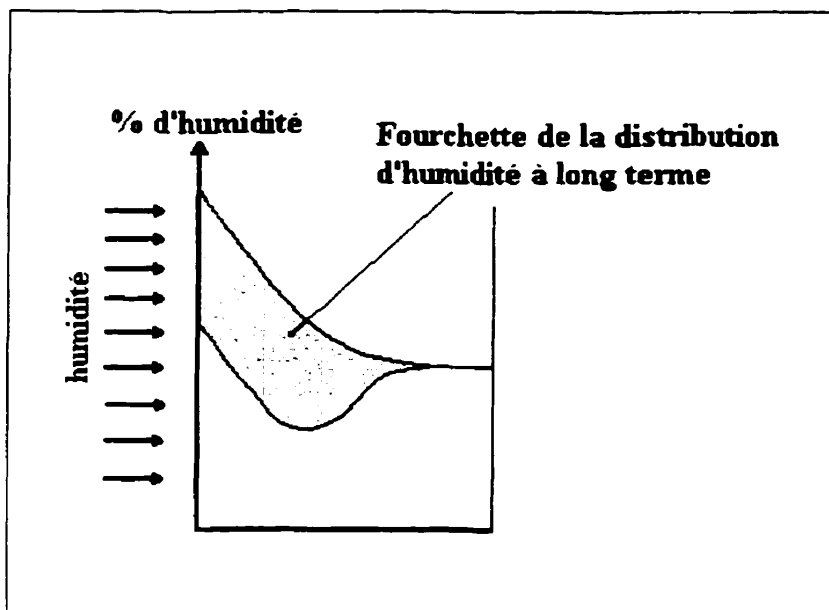


Figure 1.9 : Distribution de l'humidité dans une pièce exposée à un milieu d'humidité variable (adapté de [15])

Il est cependant possible d'approcher le profil d'humidité à l'intérieur de la pièce à l'aide de conditions constantes d'humidité, mais on doit préalablement déterminer le taux requis d'humidité relative à l'aide des équations de diffusion sous conditions variables [14, 15].

### 1.6.2 Processus de dégradation de la matrice par l'humidité

Lorsque la matrice absorbe de l'eau, celle-ci se gonfle. Le changement de volume peut être calculé à l'aide de l'équation [3] :

$$\frac{\Delta V(t)}{V_o} = \frac{\rho_m}{\rho_w} M \quad (1.14)$$

La déformation induite par l'humidité est donc :

$$\varepsilon_m = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_o} = \frac{1}{3} \frac{\rho_m}{\rho_w} M \quad (1.15)$$

En plus des changements dimensionnels, la structure chimique de la résine est affectée puisque l'eau attaque les molécules de polyester par hydrolyse et brise les chaînes moléculaires.



Plusieurs facteurs influencent l'absorption d'eau des composites à base de résine polyester. D'après Boenig [4], plus la concentration de styrène ou le nombre acide est élevé, moins la résine absorbera de l'eau.

### **1.6.3 Processus de dégradation de l'interface fibre-matrice**

Lors d'une exposition à l'eau, l'interface fibres-matrice subit des dégradations importantes. Celles-ci sont de deux ordres. Une dégradation chimique se produit au niveau de l'adhésion fibres-matrice [16] et une dégradation mécanique est provoquée par la diminution de la pression exercée par la matrice sur les fibres et par le changement du coefficient de friction entre les fibres et la matrice.

Les effets de l'eau sur l'adhésion entre les fibres et la matrice ont été investigués par Chua *et al.* [16]. D'après leurs travaux, la résistance en cisaillement de l'interface fibre-matrice est réduite à une valeur presque nulle en 400 heures lors d'une exposition à de l'eau à une température de 75 °C, alors qu'une exposition à de l'eau à 60 °C ne provoque qu'une diminution de 40 à 50 % après 13 000 heures d'immersion. À 22 °C, la perte de résistance n'était que de 20 % après 13 000 heures. Ces pertes de résistance peuvent être récupérées à la suite d'un séchage à 80 °C pendant 72 heures, sauf dans le cas d'un vieillissement à 75 °C où la récupération est moindre. Ces pertes et leur réversibilité

peuvent être expliquées par la réversibilité de la réaction utilisée lors de l'application des agents couplants démontrée précédemment.

L'absorption d'eau par la matrice a également pour conséquence une diminution de la pression exercée par la matrice sur les fibres et sur le coefficient de friction entre la matrice et les fibres [3, 17]. La diminution de la pression exercée par la matrice est plus élevée à hautes températures, de même que la diminution du coefficient de friction.

#### **1.6.4 Dégradation de l'enduit gélifié et de l'interface enduit gélifié-composite**

Plusieurs investigations ont été effectuées au sujet des effets de l'eau sur les enduits gélifiés. En général, un enduit gélifié exposé à l'eau subit une perte de lustre et la formation de cloques (blisters).

Une cloque est définie par Crump [2] comme une délamination localisée à l'interface entre l'enduit gélifié et le laminé. Elle est provoquée par l'osmose qui permet à l'eau relativement pure de l'environnement de pénétrer dans le laminé et de dissoudre les métaux qui se trouvent dans les charges, les fibres et le promoteur, de même que les produits de l'hydrolyse de la matrice. Il en résulte une solution aqueuse légèrement acide qui possède une pression osmotique plus élevée que l'eau relativement pure de l'extérieur.

Ainsi, l'enduit gélifié se comportant comme une membrane semi-perméable [18], l'eau de l'extérieur peut entrer, mais la solution à l'intérieur ne peut pas sortir (figure 1.10).

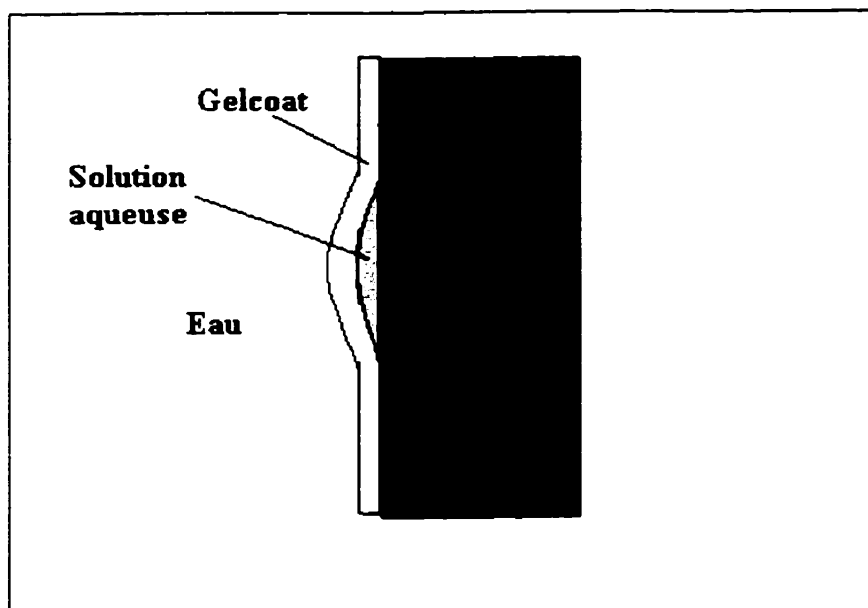


Figure 1.10 : Vue en coupe d'une cloque d'eau

Plusieurs facteurs influencent la susceptibilité d'un composite à former des cloques. Une étude exhaustive a été effectuée par Crump [2] et est résumée ici :

1. Influence de l'épaisseur de l'enduit gélifié : les résultats expérimentaux ont démontré que le temps d'exposition avant la formation de cloques est directement proportionnel à l'épaisseur d'enduit gélifié appliqué [2].

2. Influence de la composition de la résine et de l'enduit gélifié : il semble que l'utilisation d'une résine NPG/Ortho et d'un enduit gélifié NPG/Iso offre une plus grande résistance que les résines tout usage face à la création de cloques.
3. Influence du taux de catalyseur : d'après Crump [2], la présence excessive de MEKP dans l'enduit gélifié et la résine à laminer induit la formation de cloques.
4. Influence du taux de fibres : les expériences [2] ont démontré qu'un composite pauvre en résine offre une résistance moindre à la formation de cloque qu'un composite riche en résine.

#### **1.6.5 Dégradation des fibres**

Les fibres se dégradent lorsqu'exposées à l'humidité. En outre, l'eau dissout les métaux présents dans les fibres. Camino *et al.* [19] ont démontré la présence de sodium, potassium, calcium, magnésium et titane dans l'eau après immersion de fibres de verre pendant 14 jours à 80°C. Ces éléments peuvent également être trouvés dans l'eau après vieillissement hygrothermique d'un composite verre-polyester à 70 °C [19].

Par ailleurs, la résistance ultime des fibres de verre est réduite par l'immersion à 60°C. Les pertes les plus sévères surviennent après 100 heures, où les fibres de verre enduites de

silane affichent des pertes de l'ordre de 12 % alors que les fibres pyrolysées, ne possédant donc aucun enduit, affichent des pertes avoisinant les 20 % [16].

## 1.7 Essais de flexion

Les essais de flexion sont parmi les essais les plus utilisés pour caractériser les composites. Ils ont l'avantage d'être rapides, simples et de consommer très peu de matériaux. Il existe deux variantes du test de flexion. Les essais de flexion sur 3 points et sur 4 points, qui font tous deux partie du standard D790M-93 de l'ASTM et dont la différence se situe dans le nombre de points de chargement (figure 1.11). Le test de flexion 3 points exerce un chargement en un point alors que le test de flexion 4 points charge la poutre à deux endroits.

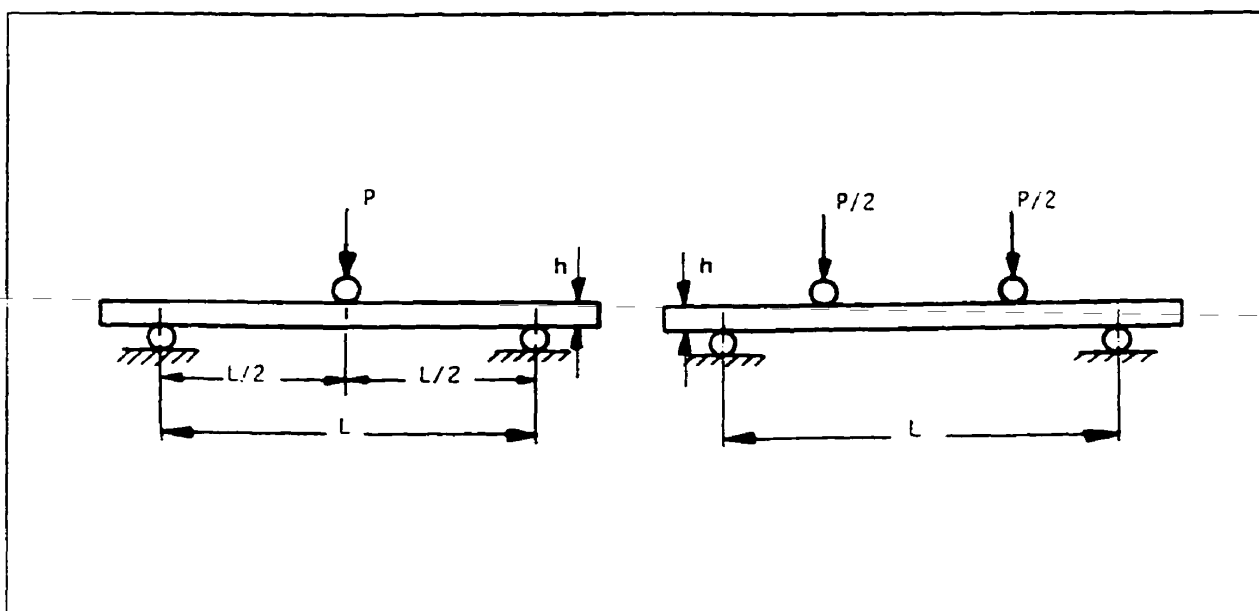


Figure 1.11: les essais de flexion 3 et 4 points (tiré de [3])

### 1.7.1 Évaluation du module et de la résistance ultime pour un essai de flexion sur 3 points

Le résultat d'un essai de flexion est une courbe contrainte-déformation. À partir de cette courbe et en se basant sur la théorie des poutres homogènes, il est possible d'obtenir le module d'élasticité grâce à l'équation :

$$E_f = \frac{mL^3}{4bh^3} \quad (1.16)$$

où:  $m$  = pente de la courbe contrainte déformation

$b$  = base

$h$  = épaisseur de l'éprouvette

$L$  = longueur entre les supports

Il est également possible d'obtenir la contrainte maximum à l'aide de l'équation:

$$\sigma_{Max} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (1.17)$$

où  $P$  représente la force appliquée.

Par ailleurs, l'utilisation d'un élancement (ratio longueur/épaisseur) élevé peut introduire des composantes de forces horizontales compressives aux supports dus aux très grandes déflexions obtenues (figure 1.12). Il devient alors nécessaire de corriger les données à l'aide de l'équation[3] :

$$\sigma_{\max} = \frac{3P_{\max}L}{2bh^2} \left[ 1 + 6\frac{\Delta^2}{L^2} - 4\left(\frac{h\Delta}{L^2}\right) \right] \quad (1.18)$$

où  $\Delta$  représente la flèche maximale de l'éprouvette

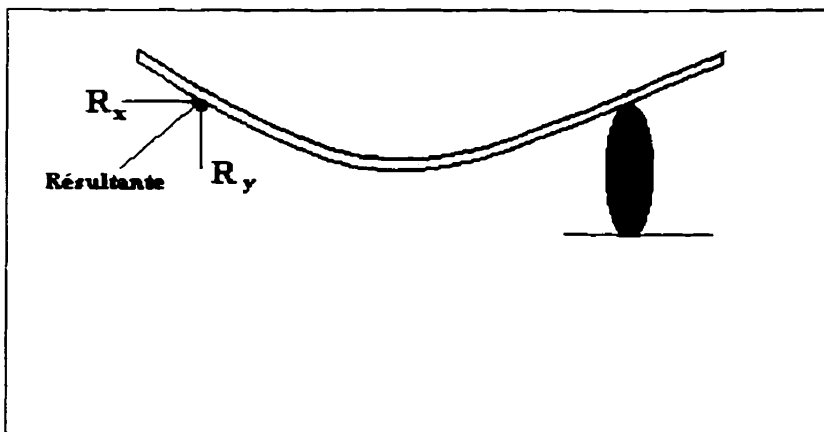


Figure 1.12 : Illustration des forces subites par un échantillon très long

## **1.7.2 Paramètre affectant les résultats pour un laminé**

### **1.7.2.1 Vitesse de chargement**

Les composites sont constitués d'une matrice en polymère. Ils affichent donc un comportement viscoélastique. Boukhili *et al.* [21] ont étudié les effets de la vitesse de chargement sur la résistance au cisaillement interlaminaire et sur la contrainte ultime en flexion et ont conclu que l'augmentation de la vitesse de chargement provoque une augmentation de la résistance au cisaillement interlaminaire.

De plus, puisqu'une augmentation de la vitesse de chargement a pour effet de provoquer une fragilisation de la matrice, ils ont conclu que l'augmentation de la vitesse de chargement rendait les résultats des essais plus sensibles aux défauts introduits lors de la fabrication. Le polyester serait davantage sensible à la vitesse de chargement que l'époxy puisqu'il est plus ductile.

### **1.7.2.2 Influence du ratio longueur/largeur des éprouvettes**

D'après la théorie des stratifiés, la courbure d'une plaque sur laquelle des forces sont appliquées s'exprime sous la forme [3]:



$$\begin{bmatrix} K_{xx} \\ K_{yy} \\ K_{xy} \end{bmatrix} = [C_1] \begin{bmatrix} N_{xx} \\ N_{yy} \\ N_{xy} \end{bmatrix} + [D_1] \begin{bmatrix} M_{xx} \\ M_{yy} \\ M_{xy} \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

où  $N_{ii}$  représente la force appliquée sur l'éprouvette et  $M_{ii}$  représente le moment appliqué.

Lorsqu'une éprouvette est testée en flexion, la seule sollicitation présente est  $M_{xx}$ . De plus,

dans le cas d'un composite symétrique,  $[D_1]=[D^{-1}]$ , Donc :

$$\begin{bmatrix} K_{xx} \\ K_{yy} \\ K_{xy} \end{bmatrix} = [D^{-1}] \begin{bmatrix} M_{xx} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.20)$$

$$\text{où } K_{xy} = \frac{D_{12}D_{26} - D_{22}D_{16}}{|D|} \times M_{xx} \quad (1.21)$$

Ainsi, une torsion sera présente dans le spécimen sauf si  $D_{16}$  et  $D_{26}$  sont nuls, ce qui n'est possible que dans le cas d'un composite symétrique dont les fibres sont orientées à  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Par conséquent, dans le cas d'un composite quasi-isotropique, un effort de torsion sera présent en plus de l'effort de flexion.

L'effet du couplage flexion-torsion peut être minimisé en augmentant le ratio longueur-largeur [3] ou en diminuant la différence entre  $D_{12}D_{26}$  et  $D_{22}D_{16}$ .

### 1.7.2.3 Influence du ratio longueur/épaisseur (élancement) des éprouvettes

Dans les essais de flexion, les contraintes normales et le cisaillement interlaminaire coexistent et peuvent être quantifiés à l'aide des équations suivantes [3] :

$$\sigma_{xx_{\max}} = \frac{3P}{2bh} \left( \frac{L}{h} \right) \qquad \tau_{xz_{\max}} = \frac{3P}{4bh} \qquad (1.22)$$

D'après ces équations, la contrainte normale maximale est directement proportionnelle au ratio longueur-épaisseur alors que la contrainte de cisaillement n'y est pas reliée.

Ainsi, lorsque le paramètre d'intérêt est la résistance au cisaillement interlaminaire, l'utilisation de poutre courte permet de minimiser l'influence de la contrainte normale et d'isoler le comportement en cisaillement. Par contre, l'étude de la résistance à la contrainte normale,  $\sigma_{xx}$ , ou résistance à la flexion, exige un élancement plus élevé.

### 1.7.2.4 Influence de la température ambiante

Une augmentation de la température ambiante lors d'un test provoque une baisse des propriétés mécaniques reliées à la matrice. Cette perte de propriété est due au

ramollissement de la matrice et devient plus prononcée lorsqu'on s'approche de la température de transition vitreuse.

#### **1.7.2.5 Influence du contenu d'humidité des éprouvettes**

Les variations des propriétés de flexion suite à l'exposition à un environnement humide ont été étudiées dans plusieurs publications [22-27]. En général, les matériaux utilisés sont à base de résine époxy. Quelques travaux portent également sur les résines polyester. Cependant, aucune étude des propriétés de flexion n'a été trouvée sur des composites recouverts d'enduit gélifié et soumis à un vieillissement hygrothermique.

Baizeau *et al.* [24] ont comparé l'évolution des propriétés en flexion dans les directions longitudinales et transverses de cinq matériaux différents soumis à un vieillissement hygrothermique. Pour le polyester, ils ont noté après deux ans d'immersion une dégradation plus grande des propriétés transverses en flexion. Ainsi, ils ont observé une baisse de 20 % du module de flexion longitudinal et de 50 % du module de flexion transverse. De même, la résistance ultime en flexion a diminué de 40 % en flexion longitudinale et 50 % en flexion transverse. Whitney *et al.* [25] ont utilisé un test de flexion sur des composites unidirectionnel carbone/époxy et ont également constaté une diminution sensible des propriétés en flexion, de même qu'une diminution de la température de transition entre une

rupture en tension (fibre) et une rupture par cisaillement horizontale (matrice), donc une plastification de la matrice due à une baisse de la température de transition vitreuse.

La plastification de la matrice est due à l'absorption d'humidité qui introduit un gonflement de la matrice [3]. Flaggs *et al.* [28] ont émis l'hypothèse que ce gonflement diminue l'attraction intermoléculaire entre les chaînes de polymère adjacentes, ce qui permet une plus grande mobilité de celle-ci. Il est cependant évident que le gonflement de la matrice introduira des contraintes de compression à la surface du composite si celui-ci n'a pas atteint une pleine saturation car la concentration d'eau plus élevée à la surface introduira un plus grand gonflement.

### **1.8 Température de transition vitreuse**

La température de transition vitreuse représente la température à laquelle un polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Lorsque la température ambiante dépasse la température de transition vitreuse, on observe une baisse rapide des propriétés mécaniques et une augmentation de l'absorption d'eau si le polymère est exposé à un milieu humide.

Pour un matériau donné, la température de transition vitreuse dépend du contenu d'humidité et de la densité de réticulation. Une absorption d'eau a pour conséquence une

diminution de la température de transition vitreuse [3]. De même, une densité de réticulation plus grande augmentera la température de transition vitreuse.

Plusieurs techniques existent pour mesurer la température de transition vitreuse. Que ce soit l'analyse enthalpique différentielle, l'analyse thermomécanique ou l'analyse dynamomécanique, le principe est le même. Une propriété du polymère est mesurée à intervalles réguliers de température. La température de transition vitreuse est celle où le taux de changement de cette propriété sera le plus prononcé.

Dans ce travail, la méthode utilisée pour mesurer la température de transition vitreuse est l'analyse dynamomécanique (DMA). Il existe quatre modes d'analyse par DMA. Le mode de fréquence résonante, le mode de relaxation de contrainte, le mode de fluage et le mode de fréquence fixe. Puisque le mode de fréquence fixe est exclusivement utilisé dans ce travail, c'est celui qui sera décrit dans les lignes qui suivent.

Dans ce mode, un échantillon est soumis à une oscillation en flexion à une fréquence et une amplitude constante. Dans ce but, l'échantillon à être testé est fixé entre deux leviers mobiles tel qu'illustré à la figure 1.13. Les leviers sont ensuite animés d'un mouvement de balancier d'une amplitude  $\phi$  et la température du spécimen est augmentée de façon linéaire.

À l'aide des différents paramètres mesurés, l'appareil de DMA calcule la viscoélasticité du matériau analysé et la décompose en deux composantes de module : le module élastique ( $E'$ ) et le module de perte ( $E''$ ). La viscoélasticité peut être représentée à l'aide d'un système ressort-amortisseur. La partie élastique est représentée par un ressort (la contrainte est fonction de la déformation) alors que la partie visqueuse est représentée par un amortisseur (la contrainte est fonction de la vitesse de déformation).

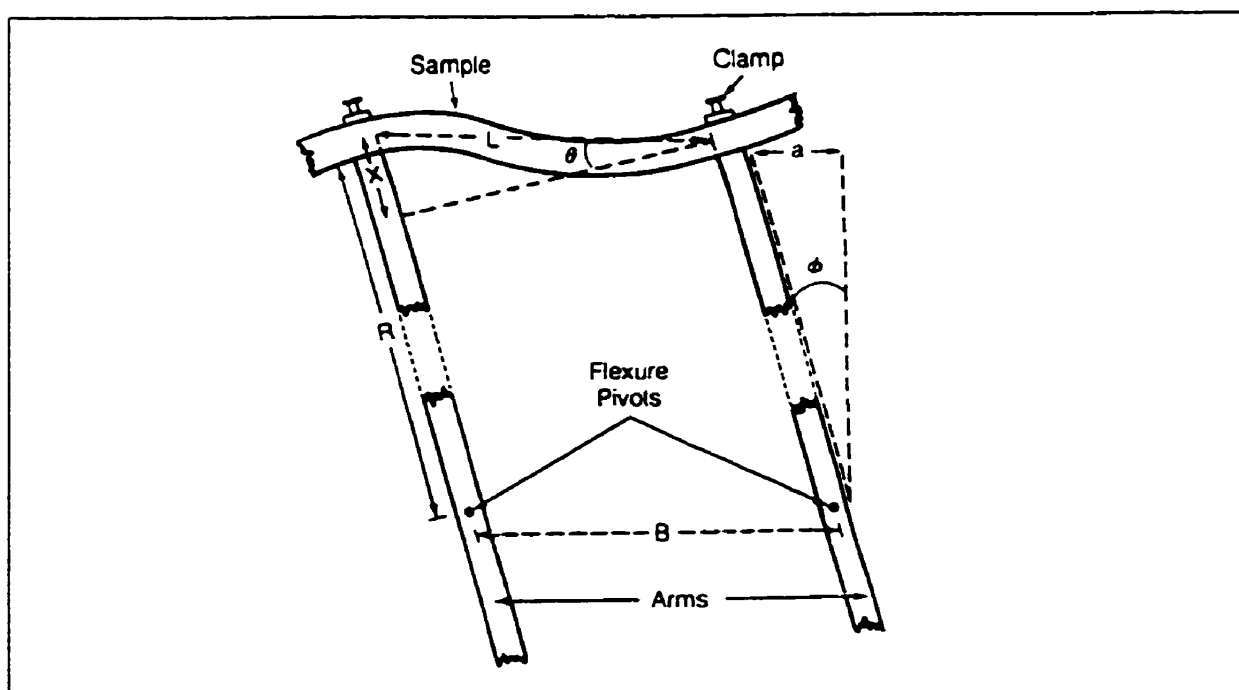


Figure 1.13 : Géométrie du test dynamo-mécanique

Cette séparation entre les propriétés visqueuse et élastique est exprimée mathématiquement sous la forme d'une notation complexe.

$$E^* = E' + iE''$$

où  $E'$  représente le module de flexion et  $E''$  représente le module de perte, donc la dissipation d'énergie due à la composante visqueuse.

L'amortissement interne,  $\tan \delta$ , est un ratio très utilisé lorsqu'il s'agit de détecter les transitions dans la structure interne d'un matériau comme par exemple la température de transition vitreuse. Il s'agit du ratio du module de perte par rapport au module de flexion ( $E''/E'$ ).

## **CHAPITRE 2. MÉTHODOLOGIE**

Dans ce chapitre, les matériaux ainsi que les procédures de caractérisation et de fabrication des échantillons seront décrits.

### **2.1 Objectifs**

Le but de ce projet est d'étudier les enduits gélifiés et de quantifier le niveau de protection offert par un recouvrement de ce type sur une structure en composite. Ce but est subdivisé en quatre objectifs:

- Étudier l'influence de l'enduit gélifié sur les caractéristiques d'absorption et de désorption d'eau.
- Analyser les variations de la température de transition vitreuse, de la dureté Barcol, du module de flexion et de la résistance ultime en flexion pour des échantillons recouverts des deux types d'enduit gélifié étudiés et les comparer à une plaque non recouverte suite à un vieillissement hygrothermique.
- Vérifier si les propriétés perdues lors d'un vieillissement peuvent être récupérées suite à un séchage.
- Étudier la dégradation des enduits gélifiés suite à une exposition hygrothermique.



## 2.2 Matériaux utilisés

Le renfort utilisé pour ces essais est un tissu de fibre de verre constitué d'un mat d'une densité surfacique de  $0.028 \text{ kg/m}^2$  à fibres courtes coupées et de fibres unidirectionnelles d'une densité de  $0.447 \text{ kg/m}^2$ .

La résine utilisée est la résine AK2631 de Armkem. Suite aux conseils du manufacturier, elle a été catalysée avec 1 % de solution de MEKP. Il s'agit d'une résine polyester utilisant un acide saturé orthophtalique et dont le taux de styrène se situe entre 42 et 48%. Elle possède un temps de gel de 25 à 32 minutes à 25 °C avec 1 % de solution à une concentration de 50 % de MEKP.

Deux enduits gélifiés disponibles chez Armkem ont fait l'objet de cette étude. Le premier est l'enduit gélifié Armkote SC-CSA, constitué d'une résine polyester de type isophtalique. Le deuxième est l'enduit gélifié Armkote-Cook NPG série 943 formulé à partir d'une résine polyester isophtalique à base de glycol de néopental, conçu pour donner de très hautes performances en milieu marin et pour résister à la perte de lustre due aux intempéries. Cet enduit gélifié est formulé pour contenir plus de 70 % de glycol de néopental par rapport à la portion glycol dans la formule.

### 2.3 Procédé de fabrication des plaques

Le laminé étudié est construit avec six couches de tissus orientées à  $[0/60/-60]_s$ , puis recouvertes de chaque côté de deux mats  $0.028 \text{ kg/m}^2$  à fibres longues et d'un voile de surface (figure 2.1). Le taux de renfort massique,  $w_f$ , a été mesuré par pyrolyse à 60 %.

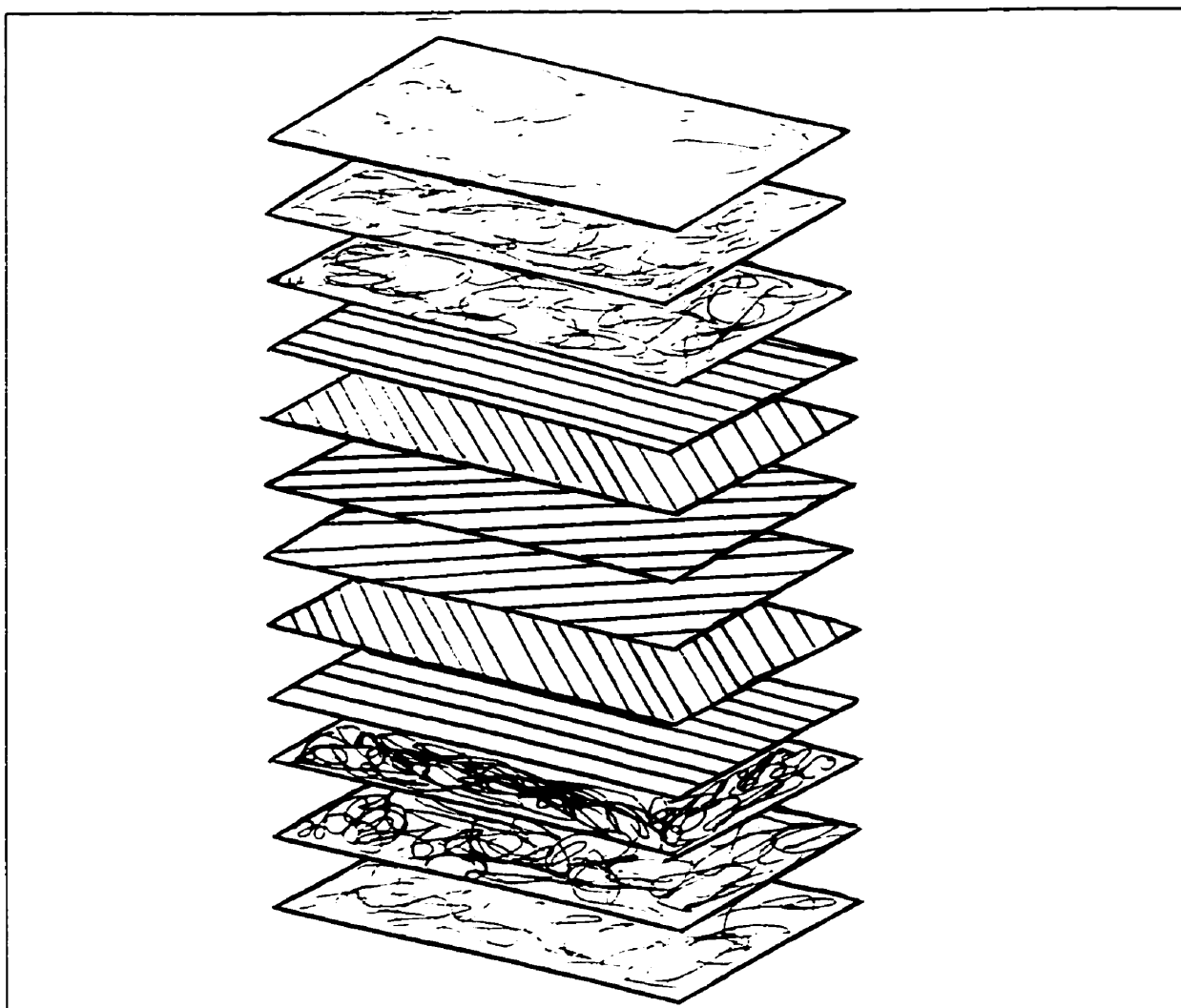


Figure 2.1 : Séquence d'empilement des plaques fabriquées

Au total, six plaques, chacune mesurant 60 cm par 30 cm, ont été fabriquées. Ces plaques ont toutes été recouvertes d'enduit gélifié sur l'une de leurs faces. Quatre possédaient l'enduit gélifié Iso/NPG comme protection, deux autres étaient recouvertes par l'enduit gélifié CSA. Les deux plaques représentant les plaques sans enduit gélifié sont en fait des plaques recouvertes de NPG qui ont été vieillies et testées sur le côté non recouvert. Un enduit gélifié a été appliqué sur ces plaques dans le but d'obtenir la même épaisseur que les autres plaques.

Pour obtenir une surface la plus lisse et professionnelle possible, ces plaques ont été fabriquées sur une feuille d'arborite polie. Cette feuille était collée sur une plaque d'aluminium pour éviter des ondulations qui produiraient des plaques d'une épaisseur non uniforme.

L'enduit gélifié a tout d'abord été appliqué à l'aide d'un pinceau. Ensuite, pour s'assurer d'une épaisseur constante, une mince plaque de laiton dont le bord était limé fut glissée sur la surface du moule, tel qu'illustré sur la figure 2.2. La rectitude de cette plaque avait été préalablement vérifiée à l'aide d'un marbre et chaque côté de cette plaque était supporté par une épaisseur de 0.4 mm de ruban à gommer.

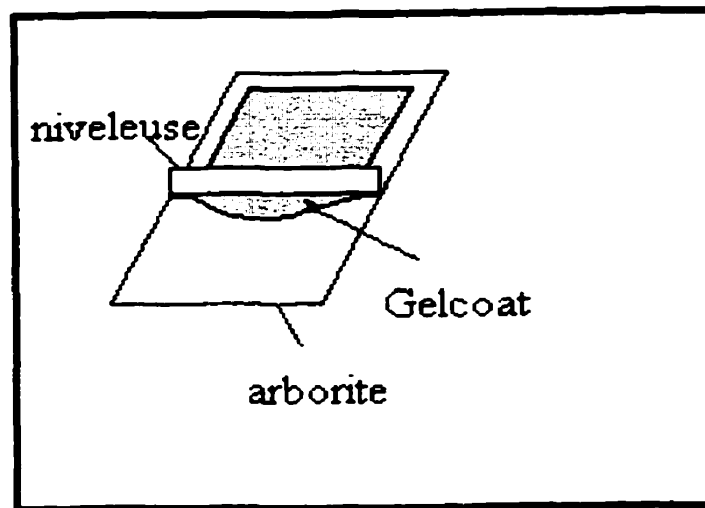


Figure 2.2 : Processus d'application de l'enduit gélifié

Après avoir appliqué l'enduit gélifié, il a fallu attendre que celui-ci soit durci au point de n'être que légèrement collant sous la pression du doigt. Il est très important de laminer au bon moment. En effet, si on lamine trop tôt, il en résultera un mélange entre l'enduit gélifié et la résine et l'amincissement de la couche d'enduit gélifié. Il y aura aussi impression des fibres à travers l'enduit gélifié car celui-ci sera trop fluide au moment de la compression. Par contre, une attente trop longue aurait eu pour conséquence de rendre l'enduit gélifié trop fragile et celui-ci se serait fissuré au moment de mettre le laminé sous la presse.

Des plaques ne possédant pas de mat ont d'abord été fabriquées, mais l'impression du tissu à travers l'enduit gélifié produisait un fini de surface rugueux.

Pour s'assurer d'un fini de surface comparable à ce qui se trouve dans l'industrie, un voile de surface et deux mats d'une densité de  $0.028 \text{ kg/m}^2$  à fibres continues ont été disposés entre les tissus structuraux et l'enduit gélifié. Ceci a permis de diminuer l'impression des tissus à travers l'enduit gélifié et d'obtenir une surface plus lisse et plus uniforme. Les laminés structuraux ont ensuite été appliqués en versant tout d'abord un peu de résine, puis en déposant le tissu et en appliquant le rouleau à laminer de l'intérieur vers l'extérieur afin d'évacuer les bulles d'air emprisonnées entre le tissu et la résine.

Pour avoir une épaisseur constante et uniforme, et pour éviter d'induire un facteur d'erreur supplémentaire, la réticulation des plaques a eu lieu sous une presse de 200 tonnes. L'épaisseur était maintenue rigoureusement constante en utilisant des cales d'aluminium placées de chaque côté du laminé non cuit et le plateau supérieur était maintenue en position basse pendant 60 minutes pour s'assurer que la cuisson était complétée avant de relever le plateau. Les mêmes cales étaient utilisées pour toutes les plaques fabriquées afin d'éviter les petites fluctuations d'épaisseur. De plus, la pression exercée par la presse était toujours maintenue dans une fourchette constante.

Lors du moulage des premières plaques, il a été observé que les fibres avaient tendance à être déplacées par le flot de résine. Afin de diminuer l'importance de ce phénomène, il était important de descendre le plateau supérieur de la presse le plus lentement possible. Il a également été nécessaire de mettre des lanières de caoutchouc de chaque côté de la

plaque pour diriger le flot longitudinalement puisque les fibres étaient moins sensibles au déplacement dans cette direction.

Dans le cas des plaques dont le côté exposé est celui sans enduit gélifié, il était nécessaire d'utiliser deux plaques d'arborite afin d'avoir un fini de même qualité. En effet, si le côté sans enduit gélifié est plus rugueux ou présente plus d'aspérités, il aura davantage tendance à absorber l'eau car sa surface sera plus importante. Ceci rendra plus difficile de distinguer l'effet du enduit gélifié sur les propriétés d'absorption du composite.

Une fois fabriquées, les plaques ont été conservées à la température de la pièce pendant une semaine avant le vieillissement. Aucune autre cuisson n'a été appliquée sur les plaques subissant le vieillissement puisque lorsque celles-ci ont été immergées dans l'eau, elles n'ont pas absorbée immédiatement une quantité significative d'eau et elles ont donc subi de toute façon une post-cuisson à 65 °C. Dans le cas des plaques non vieilles, une post-cuisson de 12 heures à 65 °C a été utilisée pour s'assurer qu'elles étaient complètement polymérisées.

Un délai d'une semaine entre la fabrication des plaques et la post-cuisson ou le vieillissement a été appliqué. Ce délai était nécessaire car il a été constaté que l'application d'une post-cuisson dans une période de 24 heures suivant la cuisson initiale

introduisait une déformation des plaques et endommageait le fini de surface des plaques en le rendant mat et rugueux.

## **2.4 Processus de vieillissement**

L'endos et les bords des plaques à être vieillis ont été recouverts d'une couche de papier d'aluminium extra fort pour s'assurer que l'absorption d'eau ne s'effectue que d'un seul côté. Trois catégories de composites furent vieillis: un composite sans recouvrement, un composite recouvert de 0.4 mm d'enduit gélifié isophtalique et un composite recouvert de 0.4 mm d'enduit gélifié isophtalique/glycol de néopental.

Une fois recouverts du papier d'aluminium, les échantillons ont été immergés dans l'eau distillée à 65 °C pendant 1500 heures. Cette température a été choisie car c'est celle qui permet le vieillissement le plus rapide sans changer les caractéristiques de l'absorption. Au-dessus de cette température, d'autres processus de dégradation interviennent due à la température plus élevée et introduisent des facteurs qui perturbent les résultats. Tout au cours de leurs vieillissements, les plaques ont été pesées afin de connaître l'évolution de leurs prises d'eau.

Après 10 jours de vieillissement, le papier d'aluminium était complètement perforé à plusieurs endroits par la corrosion. Pour éviter une répétition de ce problème, l'endos des

plaques a été recouvert d'une couche d'adhésif thermoplastique utilisé dans le moulage sous vide.

## **2.5 Essais de flexion**

La méthode utilisée lors des essais de flexion est inspirée par le standard ASTM D790-95 [20] pour l'évaluation des propriétés en flexion de plastiques renforcés et non renforcés.

Les éprouvettes ont été coupées à partir de plaques vieilles, non vieilles et séchées et elles ont été dimensionnées selon les critères du standard D790-92. Pour chaque catégorie de plaques, douze éprouvettes ont été préparées, à l'exception des essais après séchage qui ne comptaient que dix éprouvettes. Les essais ont été effectués selon deux orientations des fibres externes :  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Selon la norme, un rapport de longueur/épaisseur minimum de 16 est requis. Afin de minimiser les contributions des contraintes de cisaillement, plusieurs auteurs recommandent un rapport longueur/épaisseur de 60, mais ceci cause de très grands déplacements, donc nous avons choisi d'utiliser un rapport longueur/épaisseur de 32. Cette longueur a été confirmée par Mottram [29] comme permettant de réduire le déplacement dû au cisaillement à moins de 5 % pour des composites quasi-isotropes. Une correction pour les grands déplacements a été utilisée pour corriger la valeur calculée de la résistance ultime.



Tous les échantillons avaient une longueur d'environ 300 mm et une largeur de 13 mm (1/2"). Puisque la longueur excédentaire aux extrémités n'exerce aucune influence sur les résultats, les éprouvettes n'ont pas été coupées pour obtenir 10 % de dépassement de chaque côté des supports.

Dans tous les cas, les valeurs de largeur et d'épaisseur ont été mesurées au point milieu des échantillons. Chaque échantillon a été marqué avec un crayon-feutre à son point milieu pour assurer un chargement symétrique et tous ont eu leurs côtés finis au papier sablé pour uniformiser l'état des bords et éliminer les discontinuités d'où les fissures pourraient originer.

## **2.6 Détermination de la température de transition vitreuse des éprouvettes**

La température de transition vitreuse des composites étudiés a été obtenue à l'aide de l'analyse dynamo-mécanique. L'appareil utilisé pour les tests de DMA était le Dynamic Mechanical Analyser 983 de Du Pont en mode de fréquence fixe. Une amplitude de 0,15 mm a été utilisée (sommet à creux).

Les tests ont été conduits sur les échantillons vieillis, non vieillis et séchés. Pour chaque test, un échantillon de 6 cm de longueur et de 1 cm de largeur a été découpé. Sur chaque

échantillon, les côtés ont été sablés et la largeur et l'épaisseur ont été mesurées à l'aide d'un vernier.

Suite aux essais dynamo-mécaniques, la courbe de l'amortissement interne a été tracée en fonction de la température. La température de transition vitreuse a été déterminée comme étant la température correspondant à la valeur maximum de l'amortissement interne.

## **CHAPITRE 3. PRÉSENTATION ET ANALYSE DES RÉSULTATS**

Dans ce chapitre, les facteurs exerçant une influence lors de la fabrication seront passés en revue. De même, les résultats des expériences sur l'absorption d'eau et son influence sur diverses propriétés mécaniques seront présentés et analysés. Finalement, les résultats obtenus pour les deux enduits gélifiés seront comparés entre eux et avec les résultats des plaques non recouvertes d'enduit gélifié afin de tirer des conclusions concernant le niveau de protection offert par les enduits gélifiés contre l'humidité et l'eau.

### **3.1 Facteur exerçant une influence sur le fini de surface lors de la fabrication**

La fabrication de plaques possédant un fini de surface de qualité industrielle a nécessité de nombreux essais infructueux. Beaucoup de facteurs influencent la qualité de la surface d'une pièce recouverte d'enduit gélifié.

Dans le cadre de ce travail, plusieurs plaques ont été fabriquées avec différents taux de renfort. Les plaques possédant un taux de renfort plus élevé présentaient un fini de surface de moindre qualité. Les tissus structuraux étaient visibles et pouvaient être sentis au toucher. Il y a deux raisons qui expliquent ce phénomène. La première est une pression plus élevée requise au moulage. Cette pression provoque un appui plus fort des fibres sur

l'enduit gélifié encore mou. Éventuellement, la pression de la fibre provoquera une dénivellation sur la surface extérieure et donc une impression du tissu à travers l'enduit gélifié.

L'augmentation du taux de renfort implique également une distribution moins homogène de la résine et des fibres. Plus le taux de renfort est élevé, plus le composite sera hétérogène car la résine sera d'avantage concentrée entre les fibres. Cette hétérogénéité provoque des différences importantes de températures à la surface du composite lors de la cuisson due à l'exothermie de la résine. Les endroits riches en résine possèdent une température supérieure et lors du refroidissement, ces endroits se contractent d'avantage et forment des petites dépressions.

Pour les pièces fabriquées dans ce projet, l'utilisation de plusieurs couches de mats a permis une réduction significative de l'impression des tissus car plutôt que de reposer directement sur l'enduit gélifié, le tissu repose sur un mat qui diffuse la pression exercée par chaque fibre sur une aire plus grande et diminue ainsi l'impression des fibres. Le mat permet également une distribution plus homogène de la résine et donc une distribution plus uniforme de la température à la surface du composite.

L'utilisation d'un voile de surface a également diminué sensiblement l'impression des fibres à travers l'enduit gélifié. La fonction de ce voile de surface est de se gorger de résine

lors de la mise en plis. La présence de cette couche de résine à l'interface de l'enduit gélifié permet une distribution plus uniforme de la température de l'enduit gélifié.

L'utilisation d'une plus faible quantité de catalyseur aurait sans doute également permis de diminuer l'impression des fibres en ralentissant la vitesse de réticulation et donc l'exothermie. Cependant, il a été décidé d'appliquer les recommandations du fabricant de la résine pour s'assurer d'obtenir un composite représentatif de ce qui se retrouve dans l'industrie où chaque minute supplémentaire de cuisson représente un coût additionnel.

Lorsqu'une cuisson complète du composite est requise, il est d'usage d'appliquer une post-cuisson de quelques heures. Cependant, lorsqu'une post-cuisson a été appliquée sur une pièce fraîchement fabriquée, la surface de l'enduit gélifié est devenue terne et l'impression des fibres a sensiblement augmenté. De plus, une courbe s'est formée dans la plaque suite à la création de contraintes résiduelles parce que la résine n'était pas suffisamment réticulée lors de la post-cuisson.

## **3.2 Processus de vieillissement hygrothermique**

### **3.2.1 Processus de diffusion**

La première façon de comparer l'efficacité des différents enduits gélifiés contre l'humidité a été de peser les plaques au cours du vieillissement afin d'observer l'évolution de la prise d'eau. Le gain de poids a ensuite été tracé en fonction de la racine carrée du temps dans le but de calculer le coefficient de diffusion de chaque plaque. Une analyse par régression linéaire a été effectuée sur la portion affine des courbes d'absorption pour calculer leur pente. Le taux d'humidité maximale a également été obtenu graphiquement. Puisque toutes les courbes d'absorption ont atteint un plateau, nous pouvons affirmer que toutes les plaques ont atteint la saturation.

Les figures 3.1 à 3.3 illustrent les gains de poids pour les différentes catégories de plaques exposées à l'eau. Chaque catégorie était constituée de deux plaques identiques et possédant le même enduit gélifié. Les lectures présentant des valeurs non raisonnables ont été rejetées.

Puisque les côtés étaient recouverts d'un recouvrement imperméable, aucune correction n'a été appliquée pour corriger les effets de bord.

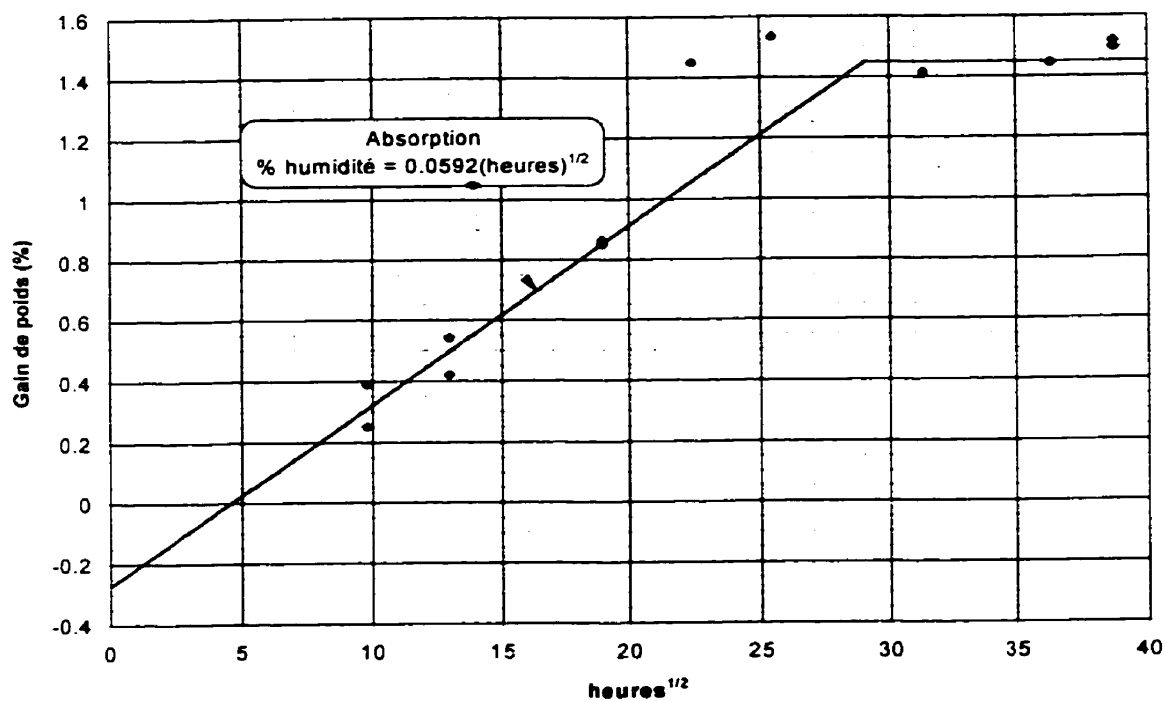


Figure 3.1 : Courbe d'absorption pour les plaques recouvertes de l'enduit gélifié CSA

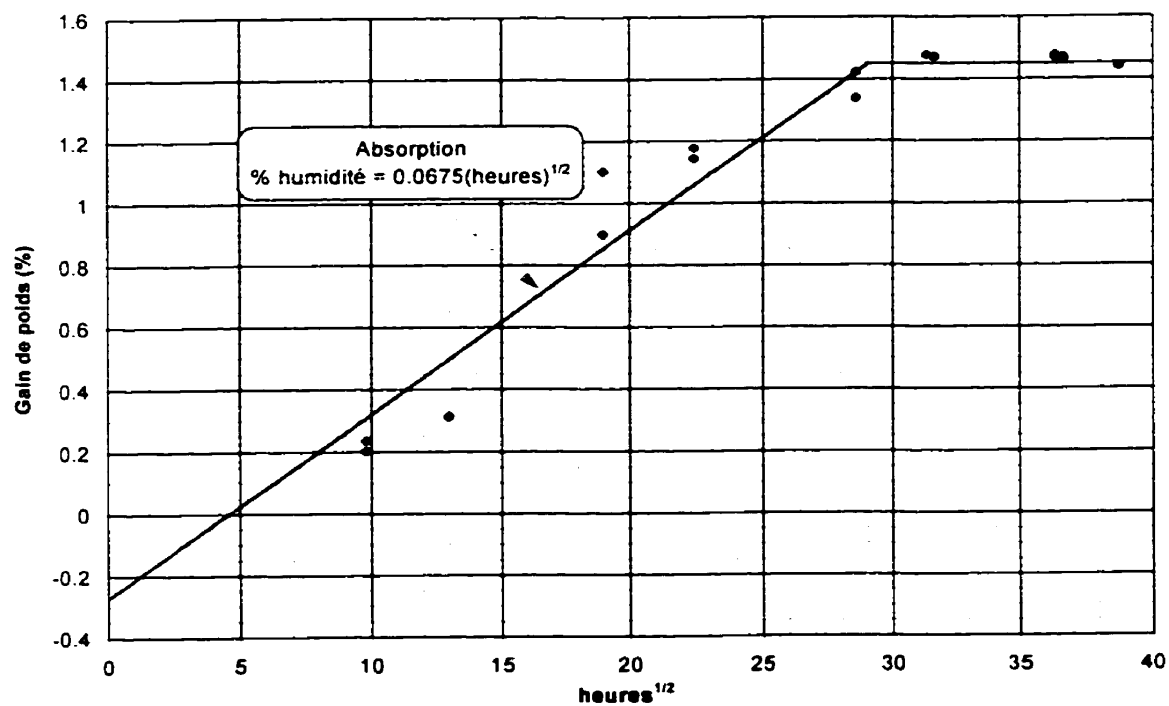


Figure 3.2 : Courbe d'absorption pour les plaques recouvertes de l'enduit gélifié NPG

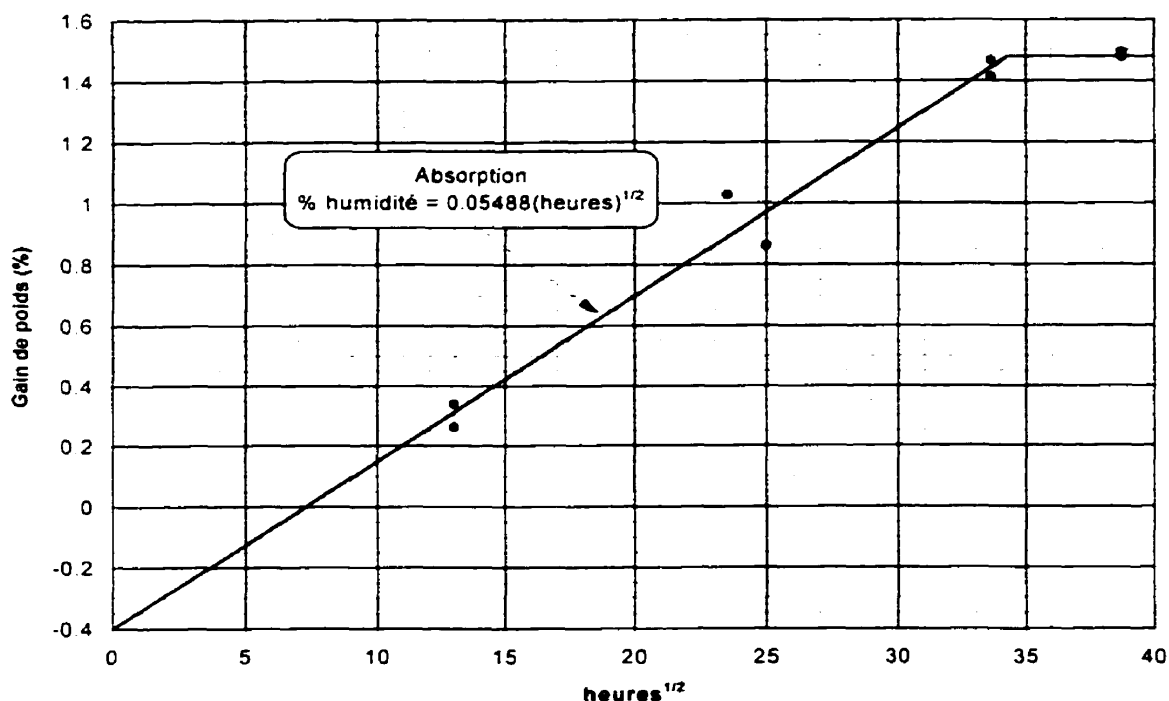


Figure 3.3 : Courbe d'absorption pour les plaques sans enduit gélifié

Les analyses qui suivent présument que les caractéristiques d'absorption affichées par les composites sont Fickiennes. Cette hypothèse peut être effectuée puisque les conditions citées au chapitre 1 s'appliquent. La courbe d'absorption satisfait aux deux premiers critères, c'est-à-dire qu'elle est linéaire jusqu'à 60 % du taux maximal d'humidité et, par la suite, les courbes sont concaves à l'axe du temps. La troisième condition ne peut être vérifiée, mais on peut quand même supposer un comportement fickien dû à l'abondante littérature sur les composites verre-polyester.

Bien qu'un grand soin ait été pris pour assurer la précision des résultats, l'observation des courbes permet de constater une certaine dispersion des résultats. Cette dispersion



s'explique par plusieurs éléments. Entre autres, la présence de courant d'air lors des pesées introduisait certaines fluctuations dans les lectures de poids, malgré la minutie apportée aux mesures. De plus, il a été nécessaire de changer de balance au cours des expériences et la nouvelle balance ne possédait pas les mêmes caractéristiques.

En observant les courbes d'absorption, on peut noter que la ligne correspondant à la régression linéaire produit une valeur négative de pourcentage d'humidité au départ du vieillissement. Bien entendu, la masse du composite au départ du vieillissement n'était pas négative. Cette valeur négative de l'extrapolation s'explique par le fait que pendant le vieillissement, une quantité non négligeable de matière a été lavé du composite. Une tel conclusion est appuyée par le fait que la masse du composite suite au séchage était sensiblement moindre que la masse avant vieillissement.

Il est également fort probable qu'il y ait eu dissolution du styrène et d'autres éléments présents dans la résine, tel qu'observé dans la littérature[19]. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la masse après séchage était inférieure à la masse avant vieillissement. Par conséquent, le taux maximum d'humidité calculé à partir de ces courbes doit inclure ce biais initial et est donc représenté par la différence entre le plateau où le poids est constant et l'ordonnée à l'origine, qui est négative et qui représente la masse du composite sans la matière volatile.

Par ailleurs, on peut observer une perte plus importante de matière pour les composites non recouverts d'enduit gélifié puisque l'ordonnée à l'origine situe la perte de masse à 0,4 % pour ceux-ci alors que les composites recouverts des deux enduits gélifiés affichent une perte de matière identique, soit 0.25 %. L'enduit gélifié permet donc au composite de diminuer les pertes de matière lors d'une exposition hygrothermique en agissant comme membrane laissant passer l'eau, mais retenant les substances dissoutes à l'intérieur de l'enduit gélifié.

Pour trouver le coefficient de diffusion des différentes plaques, la méthode graphique a été utilisée. À l'aide de la pente et du taux d'humidité maximal ( $M_{max}$ ), le coefficient de diffusion a été calculé en utilisant l'équation :

$$D = \pi \left( \frac{epaisseur}{4 M_{max}} \right)^2 (Pente)^2 \quad (3.1)$$

La figure 3.4 présente les valeurs des coefficients de diffusion pour les différentes catégories de plaques. L'épaisseur utilisée dans le calcul est celle mesurée avant le vieillissement pour éviter la surestimation induite par le gonflement exagéré des composites recouverts d'enduit gélifié. Ce point sera discuté en détail plus loin.

D'après ces résultats, la présence d'enduit gélifié aurait pour conséquence une accélération de l'absorption d'eau d'un composite. Cependant, l'enduit gélifié représente un très faible pourcentage de la masse totale du composite. De plus, les couches structurales situées sous l'enduit gélifié sont constituées de la même résine, des mêmes fibres et du même taux de renfort que les éprouvettes qui ne sont pas recouvertes d'enduit gélifié.

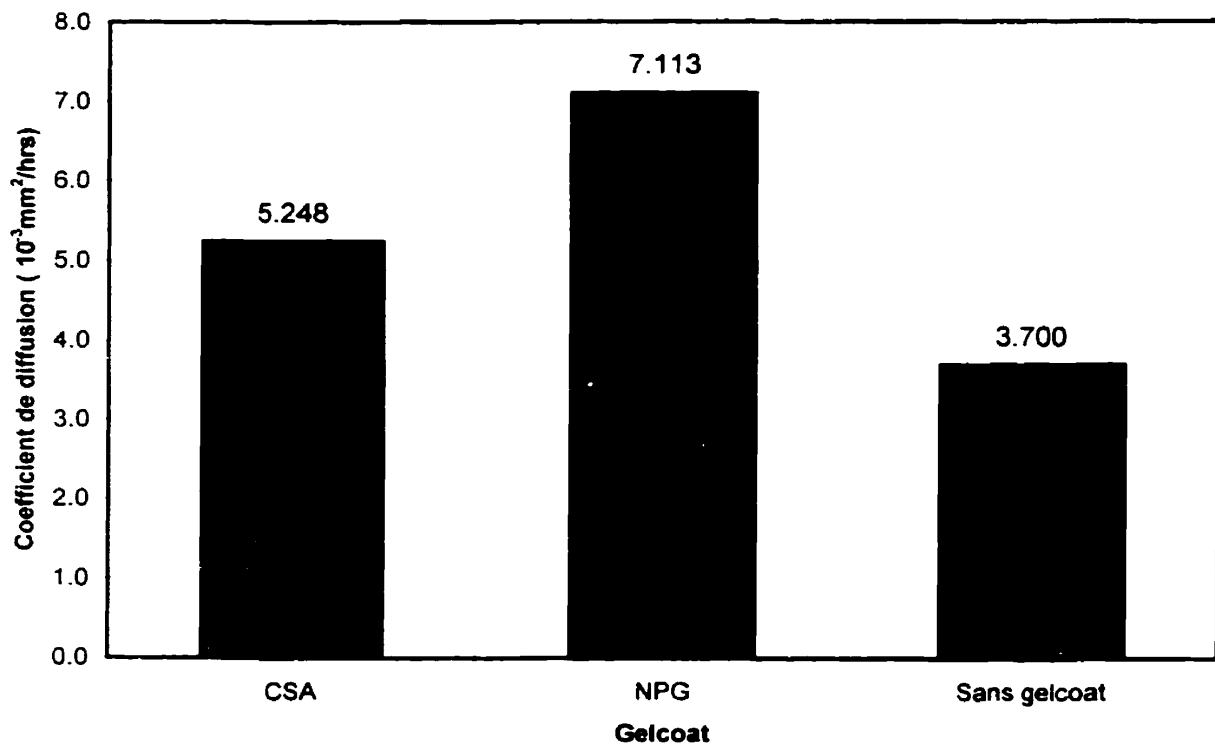


Figure 3.4 : Coefficient de diffusion des différentes plaques

Une explication possible est que la dégradation de la résine constituant l'enduit gélifié par l'eau relâche une substance dont l'effet est d'augmenter l'affinité de la résine pour l'eau. La

dégradation d'une résine polyester par l'eau produit généralement une solution aqueuse acide [18, 19]. En général, la diffusion de cet acide à l'intérieur du polyester a pour conséquence une augmentation de l'hydrophilie du polyester. Puisque des fibres de verre sont présentes dans les couches extérieures des plaques non recouvertes, celles-ci ralentissent la diffusion de l'humidité en diminuant le coefficient de diffusion à la surface. Puisque moins d'eau est absorbée, la génération d'acide est ralentie. En plus, la présence des fibres à la surface diminue l'acidification en agissant comme agent neutralisant de l'acide et en relâchant les cations des métaux les constituant (Mg, Ca).

Par contre, la couche d'enduit gélifié sur les plaques recouvertes présente une quantité significative de résine sans aucune fibre, donc facile à infiltrer, ce qui provoque un relâchement plus rapide des acides hydrophilisants.

Une deuxième hypothèse peut être apportée pour expliquer le coefficient de diffusion plus élevé des composites recouverts. Puisque l'enduit gélifié n'est pas renforcé, celui-ci absorbe plus rapidement l'eau que le composite situé sous ce dernier. Par la suite, le surplus d'eau est emmagasiné à l'interface entre le laminé et l'enduit gélifié où elle forme une couche d'eau et des mini-cloques qui contiennent l'eau dans laquelle sont dissoutes certaines charges, ainsi que des matières qui n'ont pas réagi lors de la cuisson. Puisque cette solution possède une pression osmotique moins élevée que l'eau relativement pur de l'extérieur, la présence de cette solution a pour conséquence de stimuler l'absorption d'eau et donc

d'augmenter le coefficient de diffusion du composite. En plus, cette solution étant légèrement acide, elle agit comme stimulant à l'absorption d'eau par la résine constituant les couches structurales.

Pour les deux enduits gélifiés, des petites bosses étaient perceptibles à la surface, ce qui valide cette hypothèse. Par contre, on peut noter que les plaques recouvertes d'enduit gélifié NPG présentent un coefficient de diffusion plus élevé que celles recouvertes d'enduit gélifié CSA même si elles ont tendance à former de plus petites cloques. Donc, bien que l'enduit gélifié NPG offre une résistance accrue face à la dégradation due à l'eau, celui-ci ne prévient pas son absorption, bien au contraire.

Ces résultats démontrent l'inutilité de l'enduit gélifié en ce qui concerne la prise de poids due à l'humidité lors d'une exposition à un milieu présentant un taux constant d'humidité. Par contre, la propagation de l'humidité est reconnue comme se faisant de la surface vers le centre. Ainsi, lors de l'exposition à un milieu humide présentant beaucoup de fluctuations d'humidité, celle-ci sera surtout présente en surface, donc à l'intérieur de l'enduit gélifié. Ainsi, les propriétés mécaniques seront très peu affectées. Par contre, lors d'un vieillissement sous un agent appliqué de façon constante, comme ce fut le cas dans ce travail, la présence de l'enduit gélifié ne permet que de retarder l'attaque des laminés structuraux par l'humidité.

### 3.2.2 Changements dimensionnels suite au vieillissement

Le tableau suivant présente l'épaisseur des éprouvettes avant et après le vieillissement ainsi que l'épaisseur prévue par les équations théoriques. Une comparaison y est également effectuée entre les valeurs prévues et les valeurs mesurées. Puisque les fibres présentes dans le composite limitent la dilatation dans le plan, la totalité de la déformation a été présumée dans la direction normale (perpendiculaire au plan).

Tableau 3.1 : Comparaison entre les dimensions prévues et mesurées

Gelcoat	Épaisseur moyenne avant vieillissement (mm)	Épaisseur moyenne après vieillissement (mm)	Épaisseur prévue par la théorie (mm)	Différence entre la valeur mesurée et la prévision (mm)	Pourcentage de différence entre la valeur mesurée et la prévision
CSA	4.75	5.62	4.84	0.78	16.2 %
NPG	4.85	5.58	4.94	0.64	13.0 %
Sans gelcoat	4.7	4.87	4.79	0.08	1.6 %

En observant les résultats, on peut noter que la déformation des composites recouverts d'enduit gélifié dépasse sensiblement les prévisions théoriques alors que dans le cas des composites non recouverts, la différence entre la prévision théorique et la valeur mesurée est de moins de 0.1 mm et peut s'expliquer par des fluctuations normales dans la fabrication des plaques et dans les appareils de mesures.

La différence observée entre les prévisions et les valeurs obtenues dans le cas des composites recouverts oscille entre 13 % et 16,2 %, ce qui représente environ 0,6 à 0,8 mm. Cette différence peut s'expliquer par le gonflement plus élevé de l'enduit gélifié sous l'action de l'humidité due à certaines charges présentes comme du talc, de même que par l'accumulation d'eau à l'interface enduit gélifié-composite. Ces résultats sont consistants avec la diminution de la dureté plus élevée observée sur les composites recouverts et discuté plus loin.

### **3.2.3 Variations de l'éclat du recouvrement**

Une des nombreuses conséquences de l'exposition à l'humidité est la perte de lustre de l'enduit gélifié. Les recouvrements ISO-NPG et CSA possédaient au départ le même éclat. Après 1500 heures dans l'eau, l'enduit gélifié CSA avait complètement perdu son éclat et était devenu terne et raboteux avec de nombreuses cloques d'eau de petites tailles alors que l'enduit gélifié NPG avait conservé tout son éclat. Ces résultats s'expliquent par la plus grande stabilité de cet enduit gélifié face à l'hydrolyse due à l'utilisation d'un glycol présentant une résistance supérieure à l'eau. Ces enduits gélifiés ont fait l'objet de multiples publications où leurs performances en milieu humide excédaient la performance des enduits gélifiés traditionnels.

Une des raisons citées est la présence de groupes méthyliques,  $\text{CH}_3$ , qui agiraient comme protection moléculaire prévenant l'attaque du lien ester par l'eau alors que le glycol de

propylène généralement utilisé n'affiche pas cette caractéristique [2]. Ainsi, lors d'une exposition à l'eau, l'enduit gélifié à base de glycol de propylène se détériorera plus rapidement que celui utilisant un glycol de néopental.

### **3.2.4 Variations de la dureté Barcol**

La figure 3.5 présente la variation de la dureté Barcol avant et après le vieillissement. On observe une baisse de 60 et 66.5 % pour les enduits gélifiés NPG et CSA respectivement alors que la dureté des plaques non recouvertes n'a diminué que de 6.7 %.

La raison d'une si grande différence entre les plaques recouvertes et non recouvertes pourrait s'expliquer par la présence des fibres davantage à la surface dans le cas des composites non recouverts qui a comme conséquence d'augmenter la dureté du composite puisque l'aiguille du duromètre a des chances d'être appuyée sur une fibre. Cependant, si tel aurait été le cas, l'écart type des résultats aurait été plus élevé dans le cas des composites non recouverts, ce qui n'est pas le cas. On peut aussi postuler que la présence d'additifs dans les enduits gélifiés a pour conséquence de ramollir davantage ceux-ci sous la présence d'eau.



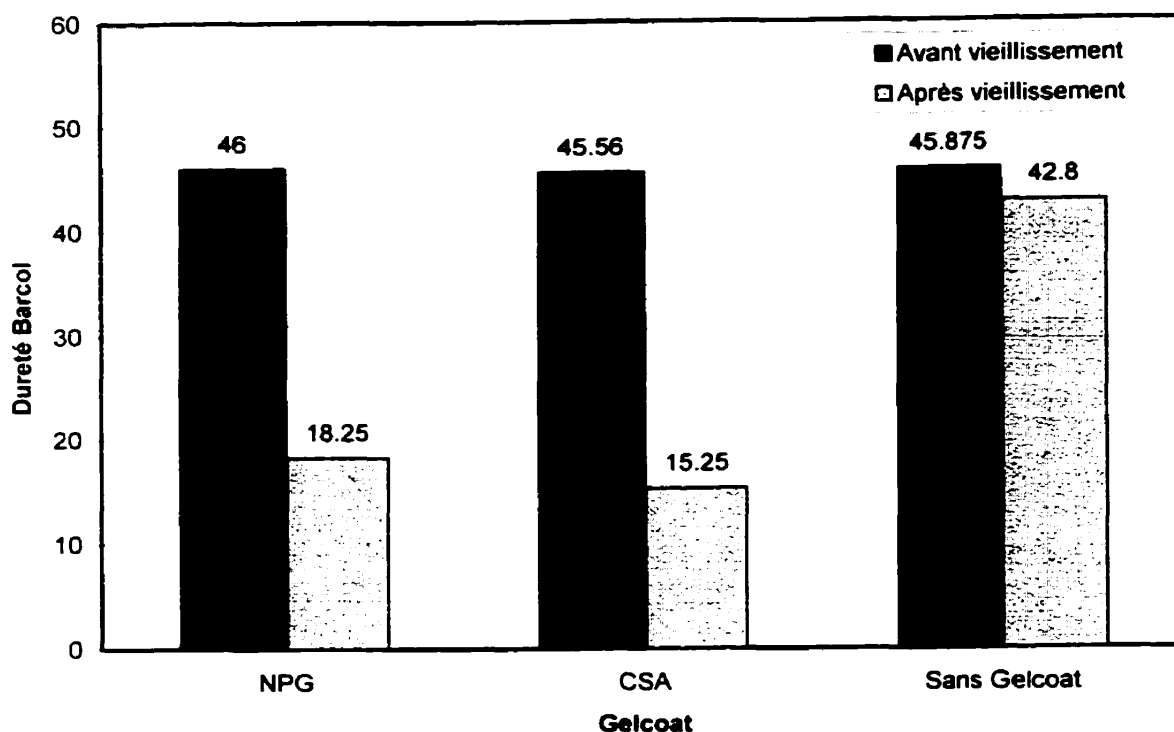


Figure 3.5 : Variation de la dureté Barcol avant et après le vieillissement de 1500 heures

Finalement, une autre explication est la présence d'une couche d'eau à l'interface enduit gélifié-composite qui aurait pour conséquence la remarquable baisse de dureté observée. Cette hypothèse est en accord avec l'hypothèse élaborée précédemment au sujet du coefficient de diffusion plus élevé pour les composites recouverts due à l'accumulation d'eau à l'interface enduit gélifié-composite. Il faut noter que même si elles sont dispersées uniformément, des cloques d'eau induiront une grande dispersion dans les résultats. Cette dispersion n'a pas été observée. Il est donc probable que l'eau accumulée entre l'enduit gélifié et le composite le soit principalement sous forme d'une mince couche d'eau.

### 3.2.5 Variation de la température de transition vitreuse

Il est généralement reconnu dans la littérature que l'exposition à un milieu humide a pour conséquence une diminution de la température de transition vitreuse. Cette diminution indique une dégradation de la matrice par la rupture de certains liens comme par exemple l'hydrolyse du lien ester. La conséquence de ce processus est de faciliter le mouvement entre les molécules et donc de diminuer la température de transition vitreuse. Dans le but de mesurer cette baisse, la température de transition vitreuse a été déterminée à l'aide du graphique de la capacité d'amortissement interne exprimée par  $\tan \delta$  et la figure 3.6 présente les résultats des essais sur les différents échantillons.

Tel qu'expliqué dans le chapitre précédent, toutes les éprouvettes sont fabriquées avec un enduit gélifié. Par conséquent, la seule différence entre les éprouvettes non vieilles consiste en la composition de l'enduit gélifié. Puisque cette couche est très mince et que les propriétés des deux enduits gélifiés se situent dans le même ordre de grandeur, les éprouvettes devraient présenter la même température de transition vitreuse. Donc, les essais avant vieillissement ont été effectués sur un seul échantillon.

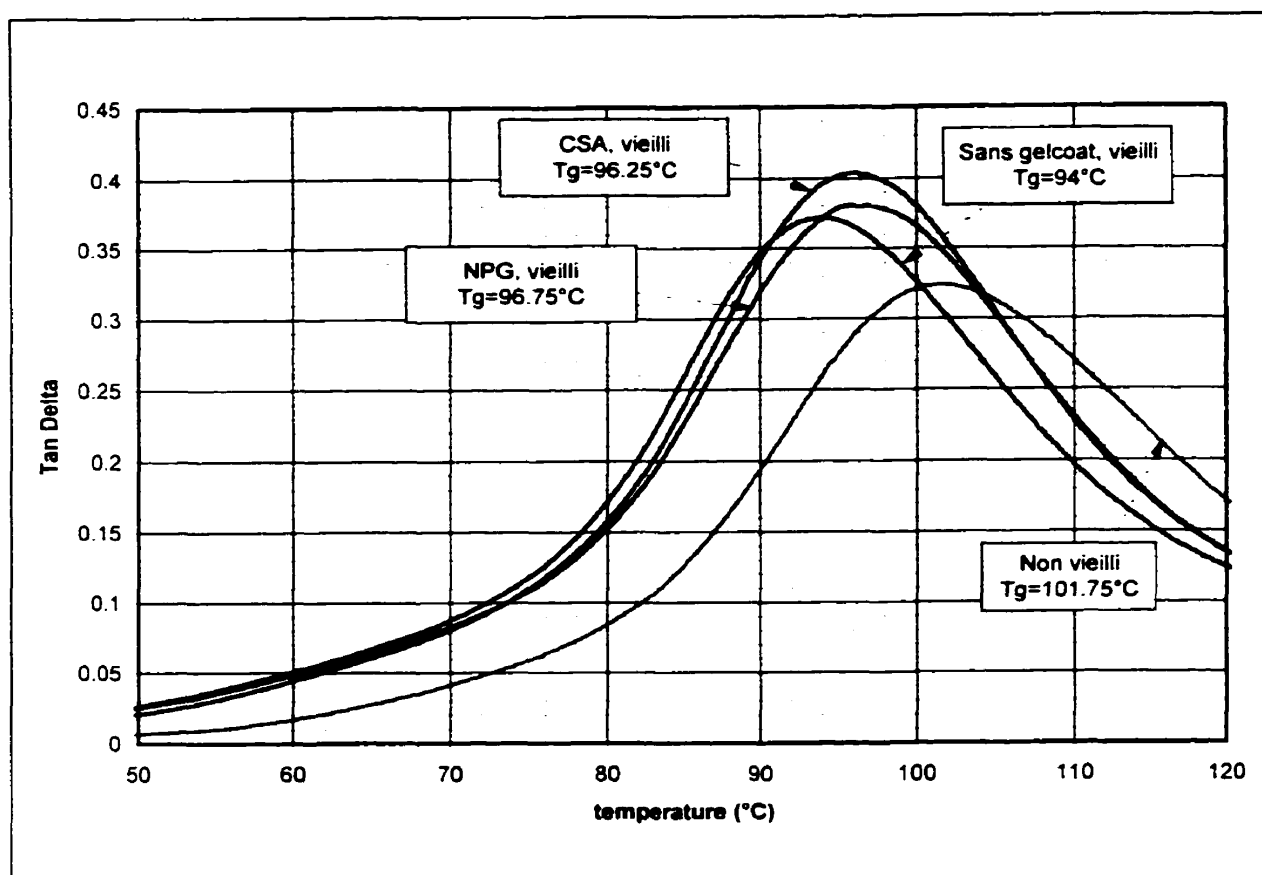


Figure 3.6: Tan  $\delta$  pour les éprouvettes non vieilles et après vieillissement de 1500 heures

Les essais de D.M.A. ont permis de démontrer que les plaques non recouvertes ont subi une plus grande diminution de leurs températures de transition vitreuse. L'observation des courbes de gain de poids démontre que les plaques non recouvertes d'enduit gélifié ont subi un gain de poids plus élevé et possèdent donc un taux d'humidité plus élevé. Une diminution plus élevée de la température de transition vitreuse est donc consistante avec la littérature [3].

De plus, les couches exposées à l'eau sont les premières à contenir de l'eau. Il est donc probable qu'elles subissent une attaque plus prononcée de leurs propriétés. Dans le cas des composites non recouverts, ces premières couches sont constituées de fibres et de résine alors que dans le cas des composites recouverts, ces couches sont constituées d'enduit gélifié. L'enduit gélifié contribue très peu à la rigidité de l'éprouvette, d'où une baisse plus marquée de la température de transition vitreuse pour les composites non recouverts.

### **3.2.6 Évolution des propriétés de flexion**

Pour estimer la détérioration des propriétés mécaniques d'une structure suite à une exposition à l'eau, les plaques ont été découpées, puis testées en flexion trois points avec une orientation des fibres externes à  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . La flexion a été sélectionnée parce que les composites étudiés sont surtout utilisés dans des applications de type plaques et coques. Dans ce genre de structure, la principale sollicitation subie est un effort de flexion. De plus, les essais de flexion sont plus révélateurs des propriétés de la matrice que les essais de traction, qui dépendent surtout des fibres.

### **3.2.6.1 Hypothèses de départ pour le calcul du module de flexion et de la contrainte ultime**

Dans cette expérience et son analyse, les plaques ont été présumées comme étant symétriques. Les effets de la présence de la couche d'enduit gélifié d'un seul côté ont donc été négligés puisque cette couche est très mince (0.4 mm) et qu'elle a une rigidité négligeable comparée aux couches de fibres de verre. De plus, les échantillons étaient assez étroits, ce qui minimisait un possible effet de torsion due à une séquence d'empilement symétrique. Les valeurs de la résistance ultime à la rupture ont été corrigées pour l'effet des grandes déformations.

Avant de poursuivre, il convient de noter que la formule utilisée pour le calcul de la contrainte maximale est basée sur la théorie des poutres homogènes, qui assume la présence de la contrainte ultime dans les couches extrêmes. En ce qui concerne les essais mécaniques sur les éprouvettes dont les fibres extérieures étaient orientées à  $90^\circ$ , il n'est pas certain que cette hypothèse permette d'obtenir les vraies valeurs. L'utilisation de la théorie des laminés permettrait l'obtention de résultats plus justes. Cependant, puisque les résultats ne sont utilisés qu'à titre de comparaison entre différentes éprouvettes de mêmes géométries et avec la même séquence d'empilement, l'utilisation de l'équation des poutres homogènes constitue une approximation acceptable.

### **3.2.6.2 Facteurs d'erreurs lors des essais de flexion**

Lors de la fabrication, il a été observé qu'il était très difficile d'obtenir un alignement parfait des fibres dues aux écoulements importants de résine qui tendaient à déplacer les fibres lors de l'abaissement du plateau de la presse. Il s'agit là de conditions qui font partie de la réalité industrielle. En diminuant la vitesse de descente de la presse, il était possible de minimiser ce déplacement, mais pour le faire totalement disparaître, il aurait fallu utiliser des préimprégnés qui exigent des températures et des pressions de moulage qui auraient fait craquer l'enduit gélifié, en plus de créer des conditions peu présentes dans l'industrie. Lorsque les fibres externes sont orientées à  $90^\circ$ , l'effet dû au désalignement est faible, mais, pour des fibres à  $0^\circ$ , il s'agit d'un facteur d'erreur important. De plus, bien que des cales d'une épaisseur constante aient été utilisées lors de la mise sous presse des plaques, les épaisseurs des plaques ont présenté de légères fluctuations qui ont pu affecter les résultats.

### **3.2.6.3 Résultats pour les échantillons non vieillies**

Les tableaux 3.1 et 3.2 présentent les propriétés des échantillons non vieillies lors des essais de flexion. Pour les deux orientations de fibres extérieures, les éprouvettes ne possédant aucun recouvrement sont celles qui présentent la résistance ultime en flexion la plus élevée avant l'exposition aux agents de vieillissement. Cependant, pour les éprouvettes ayant les

fibres orientées longitudinalement, les valeurs de résistance ultime des éprouvettes recouvertes de NPG s'approchent des éprouvettes sans recouvrement.

Tableau 3.2 : Propriétés en flexion des éprouvettes avant le vieillissement

Recouvrement	Angle des fibres à la surface	Résistance ultime en flexion (MPa)	Écart type (MPa)	Module de flexion (GPa)	Écart type (GPa)
NPG	0°	391.38	30.49	16.42	0.36
NPG	90°	203.60	10.28	11.27	0.25
CSA	0°	315.66	35.58	14.98	1.13
CSA	90°	224.30	12.55	12.72	0.29
Aucun recouvrement	0°	401.06	20.70	15.20	0.28
Aucun recouvrement	90°	277.65	37.73	12.19	0.28

La différence entre la résistance ultime des éprouvettes sans recouvrement et celles recouvertes d'enduit gélifié s'explique par le rôle d'initiateur de rupture de l'enduit gélifié. En effet, il faut se rappeler que la déformation la plus grande se situe dans l'enduit gélifié et que celui-ci possède une elongation ultime inférieure au composite. Ainsi, l'enduit gélifié atteint sa contrainte ultime plus rapidement. Pour éviter un tel effet, il aurait été nécessaire que l'enduit gélifié possède une elongation à la rupture plus élevée que le composite. Par ailleurs, pour une orientation des fibres extérieures de 0°, plus de 75 MPa séparent la résistance ultime des éprouvettes recouvertes de NPG de celles recouvertes de CSA. Parallèlement à cette différence, le module des éprouvettes recouvertes de CSA affiche également une valeur plus faible que les autres éprouvettes.

Les résultats obtenus suggèrent que la couche orientée à  $0^\circ$  sous l'enduit gélifié CSA était probablement désenlignée. Une inspection effectuée en soulevant l'enduit gélifié de deux éprouvettes a confirmé le fort désenlignement de la couche à  $0^\circ$ . Sur les deux éprouvettes, les fibres étaient orientées à plus de  $6^\circ$ , ce qui explique la faiblesse des échantillons recouverts de l'enduit gélifié CSA. De plus, l'inspection d'une éprouvette recouverte d'enduit gélifié NPG a révélé une orientation presque parfaite des fibres.

Il est certain que les éprouvettes dont les fibres extérieures sont à  $90^\circ$  affichent des résultats plus fiables en raison de la plus faible sensibilité face à un désenlignement des fibres. En effet, un désenlignement introduira des variations plus faibles si les fibres sont à  $90^\circ$  alors que si les fibres extérieures sont à une orientation proche de  $0^\circ$ , un faible désenlignement provoquera une chute rapide du module et de la résistance ultime de la couche extérieure et donc des propriétés en flexion puisque c'est la couche qui contribue le plus à ces propriétés. En ce qui concerne les composites dont les fibres sont orientées transversalement ( $90^\circ$ ), les éprouvettes recouvertes de CSA présentent des valeurs plus élevées de résistance ultime et de module de flexion que celles recouvertes de l'enduit NPG.

Précédemment, nous avons élaboré sur le rôle des enduits gélifié dans l'initiation des fissures et il a été conclu que la valeur de l'élongation ultime de l'enduit gélifié exerce une grande influence sur la résistance ultime en flexion d'une structure en composite recouverte d'enduit gélifié.



Pour comparer l'élongation ultime des deux enduit gélifiés utilisés dans ce travail, la déflexion à laquelle la première fissure survient dans l'enduit gélifié est prise en note. Cette première fissure peut être facilement notée par un bruit sec. Plus l'enduit est fragile, plus la déflexion à laquelle survient la première fissure sera faible.

Ensuite, lorsque l'essai de flexion est terminé, un comptage du nombre de fissures présentes sur l'enduit gélifié est effectué à l'aide d'encre révélatrice (figure 3.7). Plus le nombre de fissures est élevé, plus l'enduit gélifié est fragile. Cette méthode s'apparente à la méthode des vernis craquelants utilisée en analyse expérimentale des contraintes.

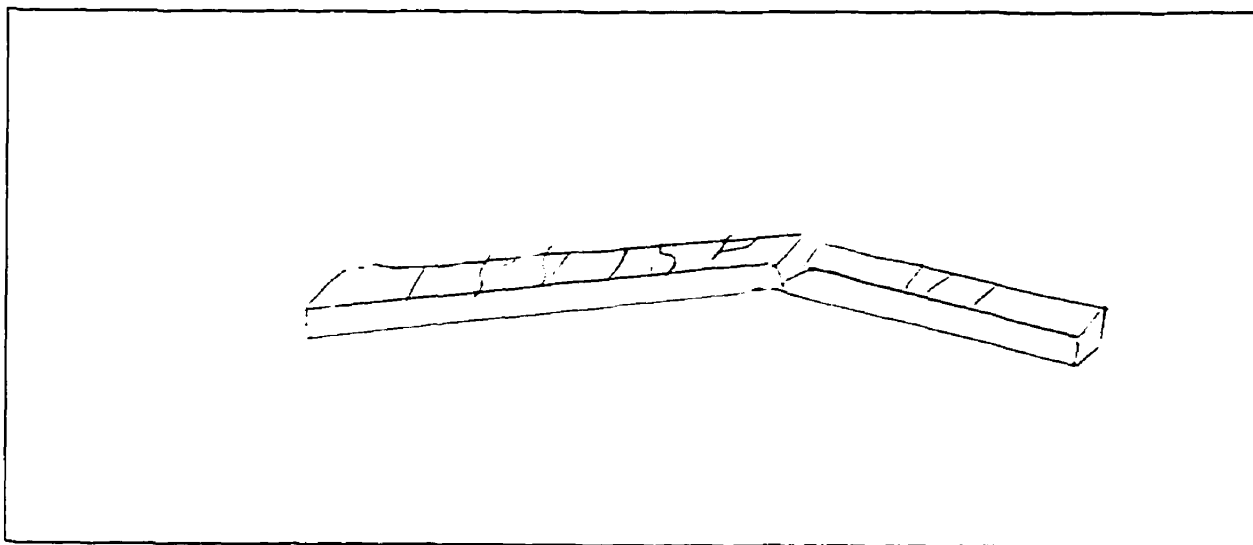


Figure 3.7 : Illustration du procédé de comptage des fissures

Grâce à cette méthode, il est possible d'évaluer la propension de l'enduit gélifié à initier des fissures. Par la suite, il sera possible d'évaluer l'effet du vieillissement et du séchage sur la fragilité de l'enduit gélifié. Il s'agit d'une innovation puisque cette méthode n'a été trouvée à aucun endroit dans la littérature. Le tableau 3.3 présente les propriétés des enduits gélifiés évaluées à l'aide de la méthode décrite précédemment.

Tableau 3.3 : Fragilité de l'enduit gélifié avant vieillissement (méthode du comptage des fissures)

Recouvrement	Angle des fibres à la surface	Nombre moyen de fissures	Longueur moyenne entre les deux fissures extrêmes (cm)	Déflexion à la première fissure (mm)
NPG	0°	28.2	7.5	8.9
NPG	90°	7.5	4.1	9.8
CSA	0°	14	5.8	10.3
CSA	90°	8.2	4.1	10.7

On peut noter que l'enduit gélifié NPG a commencé à se fissurer avant l'enduit gélifié CSA. Par le fait même, la fissuration de la couche structurale externe s'est produite plus rapidement, diminuant sensiblement le module de flexion des éprouvettes recouvertes de l'enduit gélifié NPG en réduisant la proportion de la poutre sollicitée. Cette fissuration plus rapide du NPG est probablement due à une densité de réticulation plus grande, d'où une plus faible elongation à la rupture.

Ainsi, l'utilisation du enduit gélifié NPG a pour conséquence une réduction du module de flexion et de la résistance ultime en flexion par rapport au enduit gélifié CSA, pour une orientation transversale des fibres. Aucune conclusion ne peut être tirée pour une orientation longitudinale des fibres à cause du désenlignement des fibres dans les éprouvettes recouvertes d'enduit gélifié CSA.

#### **3.2.6.4 Échantillons vieillis**

Les tableaux 3.4 et 3.5 présentent les propriétés en flexion des échantillons et de l'enduit gélifié suite à l'exposition au milieu de vieillissement hygrothermique.

On peut constater que sur les éprouvettes dont les fibres extérieures sont orientées à 0°, celles recouvertes de l'enduit gélifié NPG présentent la baisse la plus marquée de leur résistance ultime en flexion (51.5 %), suivies par les éprouvettes non recouvertes (49.2 %). Les éprouvettes recouvertes d'enduit gélifié d'usage général présentent une baisse beaucoup plus faible, soit 24 %. Cependant, il faut se rappeler que les éprouvettes non vieilles qui étaient recouvertes d'enduit gélifié CSA présentaient des valeurs plus faibles en raison d'un désenlignement. Les éprouvettes vieilles proviennent d'une autre plaque dont les fibres étaient correctement orientées, ce qui diminue artificiellement les pertes de propriétés dues au vieillissement.

Cependant, même en posant l'hypothèse qu'au départ, les éprouvettes recouvertes d'enduit gélifié CSA possédaient des propriétés similaires à celle recouverte d'enduit gélifié NPG, les pertes encourues par les éprouvettes recouvertes d'enduit gélifié CSA sont sensiblement moindres que celles subies par les autres éprouvettes. Cette meilleure performance en flexion de la part des composites recouverts d'enduit gélifié CSA est attribuable à une plus grande déflexion à la rupture de cet enduit gélifié, tel qu'observé dans le tableau 3.4. Ainsi, l'enduit gélifié NPG initiera plus rapidement une fissure à la surface du composite et diminuera ainsi sa résistance.

Tableau 3.4 : Propriétés en flexion des éprouvettes après le vieillissement

Recouvrement	Angle des fibres à la surface	Résistance ultime en flexion (MPa)	Pourcentage de perte de propriétés	Écart type	Module de flexion (GPa)	Pourcentage de perte de propriétés	Écart type
NPG	0°	189.99	51.5%	4.4	8.923	-45.7%	0.353
NPG	90°	139.55	31.5%	11.93	7.832	-30.5%	0.223
CSA	0°	239.82	24.0%	12.91	9.585	-36.0%	0.562
CSA	90°	150.5	32.9%	13.54	8.035	-36.8%	0.28
Sans recouvrement	0°	203.83	49.2%	19.14	8.846	-41.8%	0.306
Sans recouvrement	90°	170.87	38.5%	10.85	7.917	-35.0%	0.462

Tableau 3.5 : Fragilité de l'enduit gélifié après vieillissement (méthode du comptage des fissures).

Recouvrement	Angle des fibres à la surface	Nombre moyen de fissures	Longueur moyenne entre les deux fissures extrêmes (cm)	Déflexion à la première fissure (mm)
NPG	0°	8.6	8.3	10.1
NPG	90°	5.2	5	14
CSA	0°	8.7	6.1	14.5
CSA	90°	3.2	2.6	15.5

Dans le cas des éprouvettes dont les fibres extérieures sont orientées à  $90^\circ$ , on peut constater une perte plus importante de la résistance ultime à la rupture pour les composites non recouverts d'enduit gélifié (38.5 %), suivi de ceux qui sont recouverts d'enduit gélifié CSA. Les composites recouverts d'enduit gélifié NPG affichent la plus faible baisse, soit 31.5 %

En ce qui concerne le module de flexion, encore une fois pour les éprouvettes dont les fibres extérieures sont à  $0^\circ$ , celles recouvertes d'enduit gélifié NPG affichent des pertes excédant celles des autres éprouvettes (-45.7 %) alors que les éprouvettes recouvertes de CSA et non recouvertes présentent des pertes respectives de 36.0 % et 41.8 %.

Les éprouvettes dont les fibres extérieures sont orientées à  $90^\circ$  affichent pour leur part des réductions de 36.8 % pour le CSA, 35.0 % pour celles non recouvertes et 30.5 % pour celles recouvertes de NPG. La même observation s'applique ici que dans le cas de la résistance ultime, soit que les éprouvettes dont les fibres sont orientées à  $90^\circ$  présentent des résultats plus fiables.

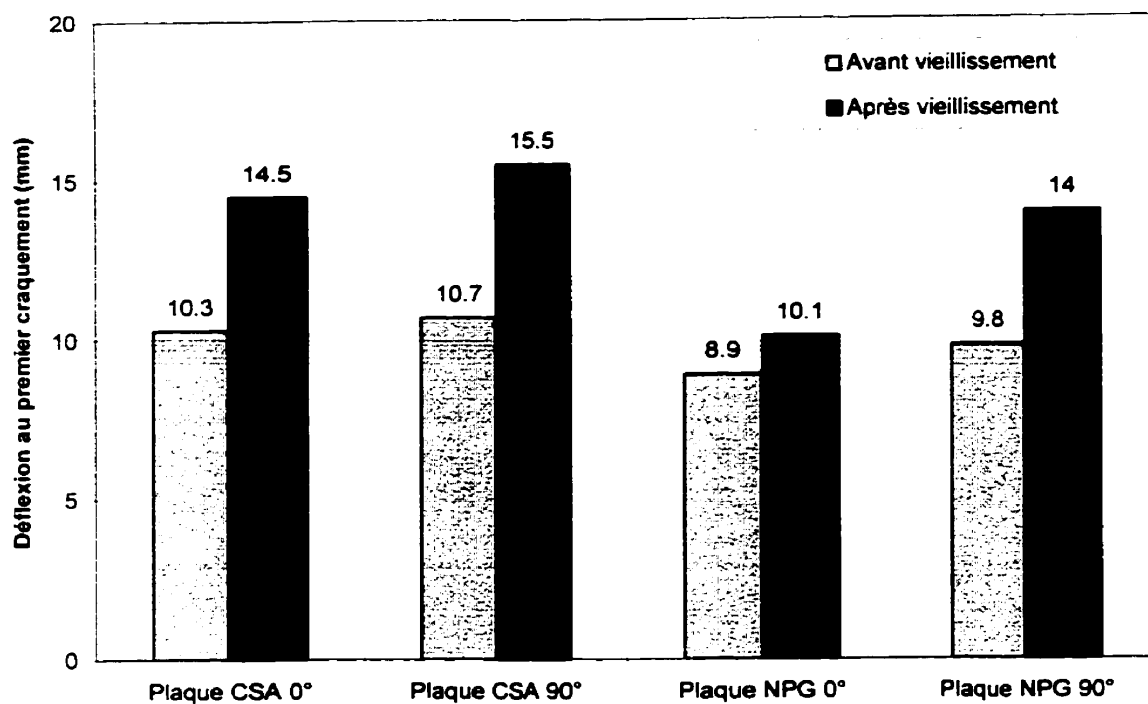


Figure 3.8 : Déflexion au premier craquement avant et après vieillissement

Suite à l'exposition à l'humidité, les deux enduits gélifiés présentent une diminution marquée du nombre de fissures et une augmentation de la déflexion où ils commencent à se fissurer (figure 3.8). Ceci est fort probablement dû à l'effet plastifiant de l'humidité qui facilite le mouvement entre les chaînes de molécules. L'enduit gélifié NPG est celui qui présente la déflexion à la rupture la plus faible avant et après le vieillissement.

### **3.3 Effets du séchage des éprouvettes suite au vieillissement**

Dans les sections précédentes, une diminution significative des propriétés mécaniques et de la température de transition vitreuse a été observée pour un composite exposé à l'eau. De même, nous avons observé que l'éclat du recouvrement était aussi diminué par le vieillissement hygrothermique dans le cas de l'enduit gélifié CSA.

Afin d'observer si ces détériorations sont réversibles et dans quelles proportions, une partie des échantillons vieillis a été séchée pendant 1500 heures à 65 °C.

#### **3.3.1 Effets du séchage sur la température de transition vitreuse**

La figure 3.9 présente les valeurs de la température de transition vitreuse mesurées avant et après le vieillissement, ainsi qu'après le séchage, et obtenue à l'aide du graphique de l'amortissement interne,  $\tan \delta$ , en fonction de la température. D'après les résultats obtenus, le séchage des éprouvettes a permis d'augmenter la température de transition vitreuse et d'excéder celle des éprouvettes non vieilles.

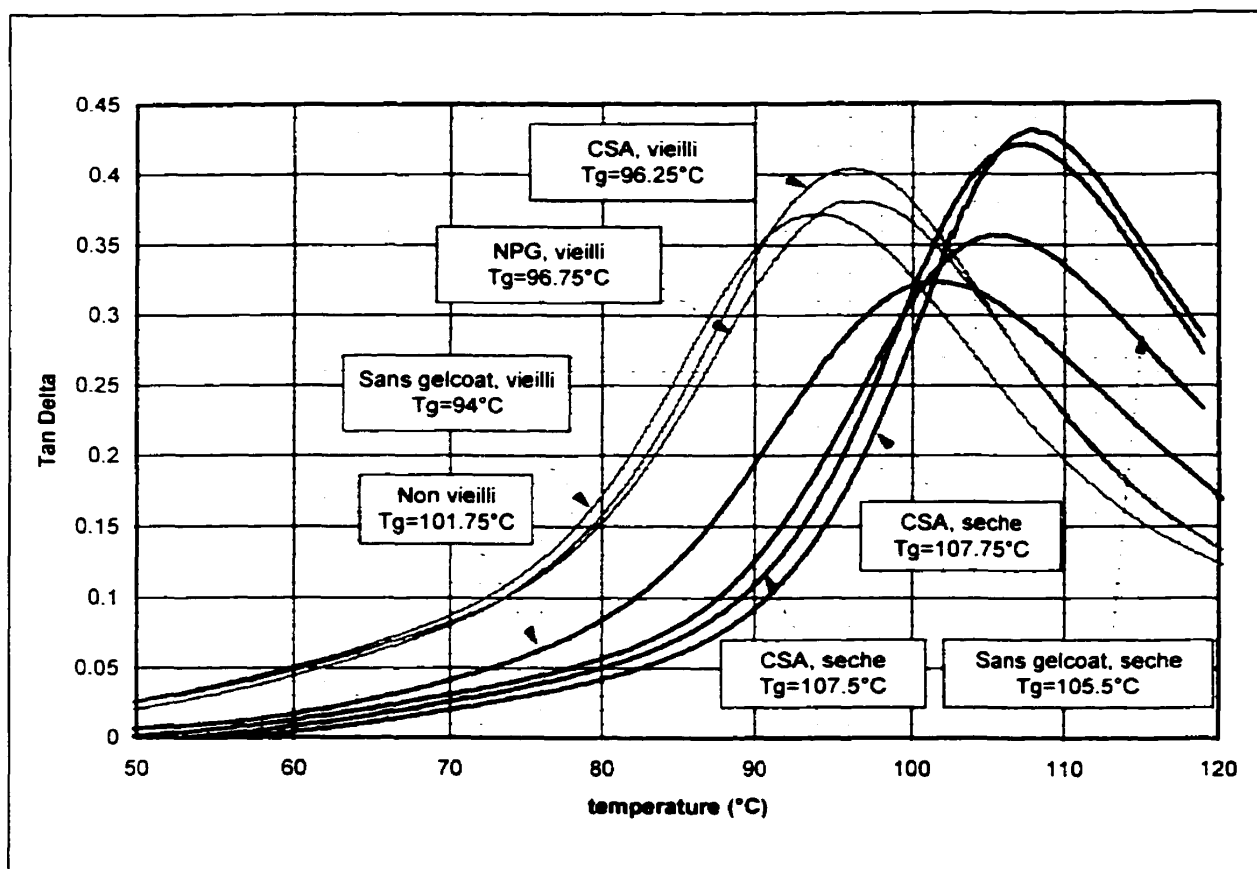


Figure 3.9 : Tan  $\delta$  en fonction de la température pour les éprouvettes non vieilles, vieilles et séchées

Il est reconnu dans la littérature [18,19] que l'immersion dans l'eau provoque la perte des molécules de styrène et de glycol qui n'ont pas réagi lors de la polymérisation ou de la fabrication du polyester. Cette perte est démontrée par les courbes d'absorption qui illustrent une perte de matière volatile lors du vieillissement, et par la pesée des éprouvettes avant et après le séchage qui confirment une perte de masse supérieure lors du séchage comparé au gain de masse lors du vieillissement. Ainsi, la perte de ces molécules a pour



conséquence d'augmenter la température de transition vitreuse. Cependant, lors d'une immersion, l'eau absorbée tend à dissimuler ces effets en diminuant la température de transition vitreuse. Lorsque le composite est ensuite séché, l'effet diminutif de l'humidité s'estompe puisque l'eau est évacuée. De plus, l'exposition à une température élevée pendant une longue période de temps a fort probablement engendré la formation de liens moléculaires supplémentaires.

### **3.3.2 Effets du séchage sur l'éclat du recouvrement**

Le séchage a permis aux enduits gélifiés de retrouver une bonne partie de leurs éclat. Cependant, de légères bosses étaient encore perceptibles au toucher. Il est possible que ces bosses soient des dépôts des matières solides en solution dans les cloques d'eau qui sont demeurées sous l'enduit gélifié lorsque l'eau s'est retirée.

### **3.3.3 Effet du séchage sur les propriétés de flexion**

Le séchage des éprouvettes suite au vieillissement a permis de retrouver une partie des propriétés mécaniques originales. Le tableau 3.6 présente les propriétés en flexion des échantillons séchés. Les chiffres entre parenthèses représentent les gains suite au séchage par rapport aux éprouvettes vieilles.

Tableau 3.6 : Propriétés en flexion des éprouvettes après le séchage

Recouvrement	Angle des fibres à la surface	Résistance ultime en flexion (MPa)	Pourcentage de perte de propriété	Écart type	Module de flexion (GPa)	Pourcentage de perte de propriété	Écart type
NPG	0°	225.1	18.5%	15.99	10.78	20.8%	0.28
NPG	90°	166.49	19.3%	12.17	9.9	26.4%	0.33
CSA	0°	253.54	5.7%	18.12	10.79	12.6%	0.13
CSA	90°	209.23	39.0%	14	11.15	38.8%	0.45
Sans recouvrement	0°	260.37	27.7%	12.01	11.58	30.9%	0.5
Sans recouvrement	90°	194.22	13.7%	8.33	10.52	32.9%	0.69

Pour l'orientation longitudinale des fibres externes, les éprouvettes non recouvertes présentent la plus forte augmentation des modules de flexion et de la résistance ultime suite au séchage, suivie par les éprouvettes recouvertes de NPG, puis celles recouvertes de CSA. Pour les éprouvettes dont les fibres extérieures ont une orientation transversale, les données indiquent une récupération plus importante des propriétés mécaniques pour les éprouvettes recouvertes de l'enduit gélifié CSA.

Ces gains en résistance ultime et en module de flexion sont consistants avec les informations recueillies dans la littérature. Le séchage a pour conséquence de reconstituer la résistance de l'interface fibre-matrice en restaurant le lien chimique et en causant une contraction de la matrice préalablement gonflée par l'eau.

En ce qui concerne la performance de l'enduit gélifié après séchage, le tableau 3.6 en résume les grandes lignes. On peut constater une hausse du nombre de fissures et une diminution de la déflexion à laquelle survient la première fissure par rapport à l'enduit

gélifié vieilli. Lorsque comparé aux valeurs obtenues avant le vieillissement, on observe une fragilisation de l'enduit gélifié NPG et une plastification de l'enduit gélifié CSA qui se fissure à une déflexion plus grande que lorsqu'il n'avait pas subi de vieillissement.

Tableau 3.7 : Fragilité de l'enduit gélifié après séchage (méthode du comptage des fissures)

Recouvrement	Angle des fibres à la surface	Nombre moyen de fissures	Longueur moyenne entre les deux fissures extrêmes (cm)	Déflexion à la première fissure (mm)
NPG	0°	19.8	10.7	4.6
NPG	90°	15.8	8	5.6
CSA	0°	12	7.3	11.3
CSA	90°	7.8	5.2	11.8

La fissuration plus rapide de l'enduit gélifié NPG par rapport à l'enduit gélifié CSA peut être la cause du gain plus faible des propriétés en flexion des éprouvettes recouvertes d'enduit gélifié NPG (orientation transversale des fibres) lorsque comparées à celles recouvertes d'enduit gélifié CSA. En fissurant plus rapidement, l'enduit gélifié initie plus rapidement une fissure dans la couche de fibres à 90° située à l'interface avec l'enduit gélifié.

### 3.7. Discussion générale

Le principal objectif de ce travail est l'étude de la dégradation des structures en composites exposées à l'humidité. Bien que la plupart des pièces exposées aux intempéries soient recouvertes d'une protection sous la forme d'enduit gélifié ou de

peinture, la majeure partie des travaux scientifiques concernant le vieillissement est effectuée sur des pièces ne possédant aucun recouvrement, ce qui n'est pas représentatif de la réalité.

De plus, les méthodes de conditionnement accéléré traditionnelles sont très utiles lorsqu'il est nécessaire d'évaluer la dégradation progressive d'un composite soumis à un environnement présentant des caractéristiques constantes. Cependant, de telles conditions se présentent rarement dans le cas de structures réelles. La plupart du temps, celles-ci seront soumises à des variations importantes d'humidité et de température. Dans ces conditions, il est très difficile de s'approcher du comportement réel d'une pièce en l'exposant à un milieu constant.

Tel qu'exposé dans le chapitre 1 de cet ouvrage, après plusieurs années d'exposition à un environnement changeant, un niveau constant d'humidité sera atteint à l'intérieur du composite alors que le contenu d'humidité des couches de surfaces continuera de fluctuer. Bien qu'il soit possible de simuler la distribution d'humidité à l'équilibre pour les couches centrales, aucune méthode ne permet de déterminer avec exactitude l'état des couches de surface après plusieurs années. Si ces couches se dégradent significativement au cours des années, l'humidité gagnera progressivement le centre du composite et affectera les couches plus profondes.

Malgré ces déficiences, le conditionnement accéléré présente des avantages qui le rendent incontournable en recherche fondamentale et appliquée : il est simple et peu coûteux et il donne une idée raisonnable de l'état d'un composite après plusieurs années sur le terrain. Bien que des chambres environnementales pouvant soumettre des pièces à un environnement variable soient souhaitables, l'énorme coût d'une telle infrastructure ne justifierait pas les gains obtenus en précision des observations.

Finalement, le conditionnement par immersion dans l'eau chaude permet d'atteindre la dégradation maximale à laquelle on peut s'attendre de la part du composite et donc d'observer le matériau sous des conditions extrêmes. La discrimination entre le comportement de deux matériaux différents est donc plus facile, ce qui permet une meilleure comparaison et donc une sélection sur des bases rationnelles.

Le deuxième élément affectant la fidélité du vieillissement accéléré est la température utilisée pour accélérer le vieillissement. Tel que démontré au chapitre 1, une augmentation de la température provoque une accélération du processus de diffusion de l'eau et de la dégradation de la matrice. Cependant, si certaines températures sont dépassées, des processus de dégradation qui n'auraient pas lieu à la température de service surviendront. Ainsi, une pièce en verre-polyester immergée dans l'eau pendant 13 000 heures verra la résistance de son interface fibre-matrice réduite de 20 % à 22 °C et de 40 à 50 % à 60 °C. Par contre, seulement 400 heures seront requises pour la réduire à

une valeur presque nulle lorsqu'immergée à une température de 75 °C. De plus, alors qu'un séchage de 72 heures à 80 °C permettra de récupérer la presque totalité des pertes de résistance dues à l'immersion à 22 °C et 60°C, seule une partie de la résistance initiale sera récupérée si la pièce a été vieillie à 75 °C, confirmant ainsi la présence de processus irréversible de détérioration à des températures supérieures à 70 °C citée par plusieurs auteurs, notamment Baizeau *et al.* [24].

L'objectif de ce travail étant de s'approcher le mieux possible des conditions normales d'utilisation, une température de 65 °C a été choisie pour le vieillissement. Une marge de 5 °C a donc été utilisée pour parer aux incertitudes et aux fluctuations dans le système de contrôle du four.

Les résultats obtenus dans ces expériences mettent en lumière la protection presque nulle de l'enduit gélifié contre l'humidité. Bien que de tels résultats soient surprenants à première vue, ils sont consistants avec les faits reconnus. Les enduits gélifiés sont principalement constitués de résine polyester qui absorbe l'humidité et ils ne possèdent pas de renforts dont l'effet est de diminuer le coefficient de diffusion. La résine polyester qui les constitue est par contre constituée d'éléments de meilleure qualité comme les glycols NPG et l'acide Isophtalique, ce qui leur permet de mieux performer qu'une résine à laminier. D'ailleurs, lorsqu'un composite est utilisé dans une structure extérieure, il est souvent recouvert d'une peinture sur l'enduit gélifié.

Dans le cas de composites très exposés à l'humidité comme les bateaux, l'utilisation d'un recouvrement imperméable poserait cependant de grands problèmes car l'eau va de toute façon s'infiltrer dans la résine. Dans ces conditions, l'eau s'accumulerait entre la peinture et l'enduit gélifié et formerait rapidement des cloques [18]. L'utilisation d'un enduit gélifié perméable permet donc d'éviter la formation de ces cloques en permettant l'évacuation de l'eau et conserve une meilleure apparence de la pièce. Dans de tels cas, il est impossible de réduire l'absorption d'eau par un recouvrement et il faut donc utiliser d'autres méthodes comme l'utilisation d'une résine à laminer de meilleure qualité, ou encore évaluer si la pièce peut faire son travail avec un contenu d'humidité élevée. Dans le cas des bateaux, il est reconnu qu'un bateau neuf s'alourdit pendant ses premières années et sa conception est faite en fonction d'une certaine prise de poids.

Dans de telles applications, bien qu'il soit impossible de réduire l'absorption d'eau par l'utilisation d'enduit gélifié, il est très important que l'enduit gélifié conserve son éclat au cours des années. Les enduits gélifiés doivent donc contenir des éléments de qualité et doivent avoir été testés pour s'assurer de leurs états dans cinq ou dix ans. L'enduit gélifié NPG utilisé dans cette étude est conçu pour de telles applications. Voilà pourquoi après 1500 heures dans l'eau, ce qui correspond à plus de 20 ans [23], il avait conservé tout son éclat.

En ce qui concerne le séchage, nous savons qu'un séchage permet de retrouver une bonne partie de la résistance de l'interface fibre-matrice. Suite au séchage des matériaux étudiés, une partie de la résistance en flexion et du module perdu suite au vieillissement a pu être retrouvée. La température de transition après le séchage affichait, quant à elle, des valeurs supérieures à celles avant le vieillissement.

La température de transition vitreuse dépend fortement de la densité de réticulation. Plus celle-ci est grande, plus la température de transition sera élevée. Il est possible que la longue exposition à une température élevée pendant le séchage ait permis de constituer d'autres liens moléculaires et d'augmenter ainsi la densité de réticulation.



## CONCLUSION

Les effets d'une couche d'enduit gélifié sur les caractéristiques d'absorption et sur la dégradation des propriétés d'un composite exposé à l'eau ont été étudiés. D'après les essais effectués et les informations trouvées dans la littérature, la présence d'enduit gélifié ne permet pas de ralentir l'absorption d'eau. Dans les faits, les expériences effectuées ont plutôt démontré une augmentation du coefficient de diffusion. Deux hypothèses ont été posées pour expliquer ce phénomène. D'une part, le relâchement plus rapide d'acide hydrophilisant par l'enduit gélifié dû à une pénétration plus rapide de l'eau. D'autre part, l'emmagasinage d'eau à l'interface composite-enduit gélifié.

La première hypothèse pourrait être démontrée en immergeant des plaques recouvertes de différentes épaisseurs d'enduit gélifié et par l'utilisation de modèles numériques pour l'obtention du profil d'humidité. L'utilisation de modèle numérique exigerait une mesure expérimentale du coefficient de diffusion de la résine et de l'enduit gélifié.

De même, l'utilisation de solutions ayant différents pH et contenant une portion de l'acide hydrophilisant permettrait de raffiner davantage la précision du modèle en introduisant les effets de la dégradation du polymère sur le coefficient de diffusion.

Bien que la présence de l'enduit gélifié n'ait pas exercé d'influences bénéfiques sur les propriétés de diffusion de l'eau, les expériences ont démontré une meilleure conservation de la température de transition vitreuse pour les composites recouverts.

Les pertes de propriétés mécaniques dues à l'humidité ont été mesurées à l'aide d'essais de flexion trois points. Cependant, les résultats de ces essais ont été limités par le désalignement présent dans les fibres et par les variations d'épaisseur des plaques. L'utilisation d'un cadre tenant les fibres en place en les coinçant sur les côtés lors de la fabrication pourrait peut-être permettre de minimiser ces effets. L'utilisation de préimprégné pourrait également diminuer le désalignement des fibres. Cependant, leur consolidation exige des pressions et des températures qui provoqueraient probablement une fissuration de l'enduit gélifié.

Pour évaluer dans quelle mesure les propriétés perdues suite à l'absorption d'eau peuvent être récupérées, une partie des éprouvettes a été soumise à un séchage à 65 °C pendant 1500 heures. Le séchage a permis d'obtenir une température de transition vitreuse supérieure à celle du composite non vieilli. De même, une partie des propriétés mécaniques a aussi été récupérée grâce au séchage. Il serait intéressant de soumettre les composites à différentes températures de vieillissement et de séchage pour comparer le pourcentage de propriété retrouvée suite au séchage.

Ce travail a permis d'identifier plusieurs pistes de travail pour des travaux futures. La liste qui suit résume les recommandations suite à l'analyse des résultats:

- Vieillissement de plaques recouvertes de différentes épaisseurs d'enduit gélifié pour vérifier les effets sur les courbes d'absorption.
- Utilisation de modèles numériques pour simuler l'absorption d'humidité.
- Utilisation de solutions aqueuses possédant différents pH pour vérifier l'hypothèse que le relâchement d'acide par l'enduit gélifié stimule l'absorption d'eau.
- L'utilisation d'un appareil de vieillissement semblable à Bavis *et al.* (figure 1.8) permettrait d'obtenir des résultats plus fiables et plus représentatifs de la réalité et permettrait d'exposer le composite à des conditions variables.
- Étudier l'effet d'un cycle répété vieillissement/séchage sur la fragilité de l'enduit gélifié.
- Analyser les substances en solution dans l'eau suite au vieillissement par chromatographie.
- Étudier l'interaction entre le séchage et les U.V. sur l'enduit gélifié.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] MALLICK P.K. (1997), Composite Engineering Handbook, Marcel Dekker Inc.
- [2] CRUMP S. (1986), A Study of Blister Formation in Gel Coated Laminates, 41st Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Session 13-D.
- [3] MALLICK P.K. (1993), Fiber Reinforced Composites, Materials, Manufacturing and Design, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker Inc.
- [4] BOENIG H.V. (1964), Unsaturated Polyesters: Structure and Properties, Elsevier Publishing Company.
- [5] PARKYN B., LAMB F., CLIFTON B.V. (1967), Polyester, London ILIFFE Books Ltd.
- [6] GALLAGHER R.B., ROBINSON C.H. (1995, April), Understanding Methyl Ethyl Ketone Peroxides, Composite Fabrication, 9-12.
- [7] SULLIVAN C.J., COOPER C.F. (1995), Weatherable Gel coat with 2-Methyl-1, 3-Propanediol based polyesters: rethinking Polyester degradation mechanisms, 50th Annual conference, composite institute, The Society of the Plastics Industry Inc.
- [8] BONNIAU P., BUNSELL A.R. (1984), A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites, Environmental Effects on Composite Materials, 2, George S. Springer, Technomic Publishing, 209-229.

- [9] CHAMPOUX L. (1995), Effet de l'humidité sur le comportement sous chocs répétés des composites stratifiés, Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal. Montréal, Canada.
- [10] JOST W. (1960), Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press.
- [11] SHEN C.H., SPRINGER G.S. (1981), Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials, Environmental Effects on Composite Materials, 1, George S. Springer, Technomic Publishing, 15-33.
- [12] BAVISI B.H., PRITCHARD G., GHOTRA J.S.(1996), Measuring and Reducing Moisture Penetration through Thick Laminates, Advances in Polymer Technology, Vol. 15, no. 3, 223-235.
- [13] RAO R.M.V.G.K., BALASUBRAMANIAN N., CHANDA M. (1988). Factors Affecting Moisture Absorption in Polymer Composites Part I: Influence of Internal Factors, Environmental Effects on Composite Materials, 3, George S. Springer. Technomic Publishing, 75-88.
- [14] WEITSMAN Y. (1984), A Rapidly Convergent Scheme to Compute Moisture Profiles in Composite Materials under Fluctuating Ambient Conditions, Environmental Effects on Composite Materials, 2, George S. Springer, Technomic Publishing, 170-178
- [15] SPRINGER G.S. (1981), Moisture Content of Composites under Transient Conditions. Environmental Effects on Composite Materials, 1, George S. Springer. Technomic Publishing, 63-78.

- [16] CHUA P.S., DAI S.R., PIGGOTT M.R. (1992), Mechanical Properties of the Glass Fibers-Polyester Interphase. Part II: Effect of Water on Debonding, Journal of Materials Sciences, v.27, 919-924.
- [17] CHUA P.S., PIGGOTT M.R. (1992), Mechanical Properties of the Glass Fiber-Polyester Interphase. Part III: Effect of Water on Interphase Pressure and Friction, Journal of Material Science, V.27, 925-929.
- [18] MARINO R., ROSE V., ROCKETT T.J. (1986), The Effect of Coatings on Blister Formation, 41st Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of Plastics Industry. Session 13-B.
- [19] CAMINO G., LUDA M.P., POLISHCHUK A.Y., REVELLINO M. (1996), Vieillissement environnemental des composites en fibre de verres-résine polyester, Durabilité des matériaux composites, 101-112.
- [20] ASTM (1997), Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials ASTM D-790-95, Annual Book of ASTM Standards, Vol 08, American Society of Testing and Materials, Philadelphia.
- [21] BOUKHILI, R., HUBERT, P., GAUVIN, R. (1991), Loading Rate Effect as a Function of the Span-to-Depth Ratio in Three-point Bend Testing on Unidirectional Pultruded Composites, Composites, Vol. 22, No. 1, 39-45.
- [22] PAQUET M.C. (1994), Effets de facteurs environnementaux sur le comportement à la rupture de composite à matrice polymère. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

- [23] CASTAING P., LEMOINE L. (1995), Effects of Water Absorption and Osmotic Degradation of Long Term Behavior of Glass Fiber Reinforced Polyester, Polymer Composites, vol. 16, no 5, 349-356.
- [24] BAIZEAU R., CHOQUEUSE D., DAVIES P., MAZEAS F., PETTON D. (1996), Vieillissement humide des composites: comparaison entre 5 matériaux en terme de cinétique d'absorption et d'évolution des propriétés mécaniques, Durabilité des matériaux composites, 59-71.
- [25] WHITNEY J.M., HUSMAN G.E.(1978, May), Use of the Flexure Test for Determining Environmental Behavior of Fibrous Composites, Experimental Mechanics, 185-190.
- [26] ALLRED R.E. (1981, March), The Effect of Temperature and Moisture Content on the Flexural Response of Kevlar/Epoxy Laminates: Part I. [0/90] Filament Orientation , Journal of Composite Materials, Vol. 15, 100-115.
- [27] ALLRED R.E. (1981, March), The Effect of Temperature and Moisture Content on the Flexural Response of Kevlar/Epoxy Laminates: Part II. [ $\pm 45/0/90$ ] Filament Orientation , Journal of Composite Materials, Vol. 15, 1117-132.
- [28] FLAGGS D.L., CROSSMAN F.W. (1984), Analysis of the Viscoelastic Response of Composite Laminates during Hygrothermal Exposure, Environmental Effects on Composite Materials, 2, George S. Springer, Technomic Publishing, 363-380
- [29] MOTTRAM J.T. (1991, September). Flexural Testing of General Multi-Layered Composites, Journal of Composites Materials, 25, 1108-1126.

- [30] BANK L.C., GENTRY T.R., BARKATT A. (1995, June), Accelerated Test Methods to Determine the Long Term Behavior of FRP Composite Structures: Environmental Effects, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 14, 559-587.
- [31] RAO.R.W.V.G.K., BALASUBRAMANIAN N. (1984), Hygrothermal Effects on the Fracture of Coated and Uncoated Polymer-Composites. Advances in Fracture Research, Proceedings of the 6th International Conference on Fracture, 2989-2996
- [32] LACOVARA B. (1995, February), Getting the Most from Low Profile Resins, Composite Fabrication, p. 11
- [33] LOOS A.C., SPRINGER G.S., SANDER B.A., TUNG R. W. (1981), Moisture Absorption of Polyester-E glass Composites, Environmental Effects on Composite Materials, 1, George S. Springer, Technomic Publishing, 51-62
- [34] SPRINGER G.S., SANDER B.A., TUNG R.W. (1980), Environmental Effects on Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Composites, Journal of Composite Materials, V.14, 213-232
- [35] SPRINGER G.S. (1981), Numerical Procedures for the Solution of One Dimensional Fickian Diffusion Problems, Environmental Effects on Composite Materials, 1, George S. Springer, Technomic Publishing, 166-199.
- [36] SPRINGER G.S. (1984), Effects of Temperature and Moisture on Sheet Molding Compounds, Environmental Effects on Composite Materials, 2, George S. Springer, Technomic Publishing, 59-78.



- [37] MILLER R.K. (1984), Multi-Material Model Moisture Analysis for Steady State Boundary Condition, Environmental Effects on Composite Materials, 2, George S. Springer, Technomic Publishing, 162-169.
- [38] KONDO K., TAKI T. (1984), Moisture Diffusivity of Unidirectional Composites, Environmental Effects on Composite Materials, 2, George S. Springer, Technomic Publishing, 288-299.
- [39] CIRISCIOLI P.R., LEE W.I., PETERSON D.G., SPRINGER G.S., TANG J.M. (1988), Accelerated Environmental Testing of Composites, Environmental Effects on Composite Materials, 3, George S. Springer, Technomic Publishing, 35-50
- [40] MAROM G. (1977, November), Swelling and Hygroelasticity of Polymeric Composites, Polymer Engineering and Science, V. 17, No. 11, 799-802.
- [41] UPADHYAY P.C., PRUCZ J. (1992, February), Parametric Damage Modelling of Composites due to Moisture Absorption, Journal of Reinforced Plastics and Composites, V. 11, 198-210
- [42] CHUA P.S., PIGGOTT M.R.(1992), Mechanical Properties of the Glass Fiber-Polyester Interphase. Part I: Effect of Water on Interphase Pressure and Friction, Journal of Material Science, V.27, 913-918.
- [43] ASHBEE K.H.G., WYATT R.C. (1969), Water Damage in Glass Fiber Resin Composites, Proceedings of the Royal Society, A.312, 553-564.

- [44] ZWEBEN C., SMITH W.S., WARDLE M.W. (1979), Test Methods for Fiber Tensile Strength, Composite Flexural Modulus, and Properties of Fabric-Reinforced Laminates, Composite Materials: Testing and Design (Fifth Conference) ASTM STP 674, S.W. Tsai Ed., American Society for Testing and Materials, 228-262.
- [45] POLLARD A., BAGGOTT R., WOSTENHOLM G.H., YATES B., GEORGE A.P. (1989), Influence of Hydrostatic Pressure on the Moisture Absorption of Glass Fiber-Reinforced Polyester, Journal of Materials Science, v.24, 1665-1669.
- [46] SPRINGER G.S. (1981), Environmental Effects on Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Composites. Environmental Effects on Composite Materials, 1, George S. Springer, Technomic Publishing, 126-144
- [47] KARBHARI V.M., POPE G. (1994, March). Impact and Flexure Properties of Glass/Vinyl ester Composites in Cold Regions, Journal of Cold Regions Engineering, Vol.8, no 1, 1-20.
- [48] RAO R.M.V.G.K, CHANDA M.,BALASUBRAMANIAN N.(1984), A Fickian Diffusion Model for Permeable Fibre Composites. Environmental Effects on Composite Materials, 2, George S. Springer, Technomic Publishing, 179-189.
- [49] MIJOVIC J.(1988), Interplay of Physical and Chemical Aging in Graphite/Epoxy Composite, Environmental Effects on Composite Materials, 3, George S. Springer, Technomic Publishing, 150-162.
- [50] GRÉDIAC M. (1998), Four Point Bending Tests on Off-Axis Composite, Composites Structure, Vol. 24, 89-98.

- [51] RAO R.M.V.G.K., BALASUBRAMANIAN N., CHANDA M. (1988), Factor Affecting Moisture Absorption in Polymer Composites Part II: Influence of External Factors. Environmental Effects on Composite Materials, 3, George S. Springer, Technomic Publishing, 89-95.
- [52] BÉLAN F., BELLENGER V., MORTAIGNE B., VERDU J. (1996), Amélioration de la résistance à l'hydrolyse de matrice polyester. Durabilité des matériaux composite, 91-100.